



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato

**Estudio electroquímico de Rh(III) en  
trihexil(tetradecil)fosfonio bis (2-4-4  
trimetilpentil)fosfinato**

**Tesis**

**Para obtener el título de  
DOCTOR EN QUÍMICA**

**Presenta  
María Fernanda García Montoya**

**TRABAJO SUPERVISADO POR  
Dra. Silvia Gutiérrez Granados  
Dr. Mario Ávila Rodríguez  
Dr. Carlos Ponce de León Albarrán**

**Guanajuato, Gto. México.**

**noviembre 2018**



## CERTIFICADO DE APROBACIÓN

Este manuscrito ha sido leído y aprobado por el comité evaluador constituido por:

Dra. Diana Fabiola Cholico González  
(UMSNH)

Dra. Laura Galicia Luis  
(UAMI)

Dra. Liliana Hernández Perales  
(UG)

Dr. Gustavo Rangel Porras  
(UG)

Dr. José Luis Nava Montes de Oca  
(UG)

Dr. Alejandro Alatorre Ordáz  
(UG)

Además de ser revisado y asesorado por:

Dra. Silvia Gutiérrez Granados

Dr. Mario Ávila Rodríguez

Dr. Carlos Ponce de León Albarrán



## AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a la **Dra. Silvia Gutiérrez Granados** y al **Dr. Mario Ávila Rodríguez** por haberme recibido y confiado en mí una vez más, para el programa de doctorado después de haber estado en la tesis de licenciatura y en la de maestría con la Dra. Silvia en temas de electroquímica hayan decidido aventurarse conmigo a hacer un tema que tuviera su parte de tanto de química analítica y su parte de electroquímica. He aprendido demasiado de ambos como profesionistas, como seres humanos y como padres que tengo una deuda permanente e impagable con ambos.

A la **Universidad de Guanajuato**, que me ha albergado desde los estudios de media superior, hasta doctorado. En donde me he formado en todo sentido, como persona y como profesionista, donde encontré a mis mejores amigos, a mis colegas y compañeros. Por brindarme una formación sólida y de calidad en ciencias, dentro de sus aulas y laboratorios, muchas gracias porque su infraestructura siempre me apoyó para realizar acabo las labores que se fueron requiriendo para este trabajo de investigación.

A mi madre y mi padre **Teresita de Jesús Montoya Venegas** y **Fernando García Gómez** y mi abuela **Gloria Venegas Delgado**, a mis tíos **Francisco Montoya**, **Javier Montoya** y **Mónica Sánchez** de los cuales aprendí a trabajar arduamente, el buen humor, la camaradería, la ayuda a los demás, el respeto y la honestidad, entre otras cosas. Su apoyo presencial y a la distancia ha sido fundamental para terminar este trabajo. A mis hermanos **Alexandra** y **Fernando** que, aunque no los vea seguido siempre me hacen pasar un buen rato.

Al grupo de trabajo del laboratorio 9 de electroquímica ambiental y al laboratorio 4 de química analítica de la UG que siempre me brindaron su apoyo y buen ánimo durante el trabajo experimental. Así como su particular apoyo a la **Dra. Liliana Hernández Perales**, con quien me aventé buenos rounds calculando y cuantificando rodio. A los compañeros de laboratorio **Patricia María Olmos Moya** (mi comae), a **Gibrán Hernández Moreno** (mi marido florero), a **Gonzalo Ramírez** (mi Nuci) a **Ricardo Zavala** (el chino), a **Fernando Espíndola** (el Fer), a **Cristina Corona** (Toguepi), a **María Luisa Vázquez** (mi Padawn), a **Lorena Espítia** (la Lore), **Diana N.**, **Diana Esmeralda** (Dianny) y más compañeros que se me hayan olvidado que siempre me hicieron sentir su compañerismo durante este tiempo.

A mis compañeros en esta travesía llamada posgrado **René Loredo**, **Mayra Martínez** (May), **Carlos Alberto Osorio Martínez** (Charly), con los que siempre ha sido gratificante



hablar de ciencias y otros temas que nos atañen en la vida, y si es con cerveza mucho mejor. A mis amigos **Leticia Alejandri** (Lety culey), **Carlos** (Negro), **Aaron Caballero** (La Gorda), que a pesar de que no los veo seguido, se arman buenos relajos y siempre es bueno verlos.

A mis sobrinos **Braulio Alexander**, **Jesús Mateo**, **José Íker**, **Eliot Leonel**, a mi hijo **Ian Carlos** particularmente a él por ser tan bello, comprensivo y preguntón, por acompañarme tantas veces al laboratorio y estar orgulloso del trabajo de su mamá. Gracias a estos niños por ser tan latosos y absorbentes que cuando los veo hacen que me canse aún más que cuando estoy laborando, haciendo que se me olvide por completo los deberes y preocupaciones del doctorado y me concentre en que sean felices y vivan una niñez plena con sus juegos, sus preguntas eternas y ganas de conocer el mundo, ustedes son los verdaderos científicos.

A mis amistades virtuales del grupo de **papás y mamás becarios**, por compartir memes, vivencias, dudas, preocupaciones por el futuro, por la continuidad laboral, por compartir convocatorias, trabajos, tandas, ejercicios, vivencias de cómo hemos vivido los estudios y la vida con los retoños, etc. En especial muchas gracias a mis amigas virtuales. **Gelen Gallaron**, **Nayely González**, **Getsemaní García**, **Rú Gusa**, **Le Vil**, **Luzy Contreras**, **Irene Espinosa**, espero algún día conocerlas personalmente A mis amigos **Polo Ramírez**, **Esteban Magaña** y particularmente a **Luis Maciel**, **Oliver Barona** por enseñarme un nuevo camino, que me apasiona al igual que el laboratorio, la enseñanza de las ciencias. Los proyectos que tenemos en ejecución serán fructíferos próximamente. Especiales e incalculables gracias a mi amiga **Atenea Vázquez Sánchez** por tenderme siempre la mano, compartir un buen rato, a su hijito **Liam** al cual he visto crecer y se ha vuelto el mejor amigo de mi hijo.

A **Gibrán Hernández Moreno**, por ser más que mi amigo es mi familia, aunque no estamos juntos en presencia, pronto lo estaremos, y lo extrañamos mucho.

Por último, quiero dedicar unas líneas a mi amiga y compañera Juana Magdalena Rangel Argote (**Magda**), con quien pasé muchas vivencias, horas de laboratorio, si bien en los años de doctorado nos distanciamos, nunca dejé de tenerla en alta estima, aprendí mucho de ella y jamás lo olvidaré. Algún día nos volveremos a encontrar.

Y como dijo Gustavo Cerati, en el último concierto de Soda Estéreo, al final de Música Ligera. **¡Gracias! ¡TOTALES!**



# DEDICATORIA

Certifico la originalidad del presente trabajo de tesis, la cual su contenido es exclusivamente derivado del trabajo de investigación realizado durante el periodo de doctorado.

María Fernanda García Montoya

# ÍNDICE

<b>TABLAS Y FIGURAS</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS</b>	<b>12</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>12</b>
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>17</b>
<b>Metales del grupo del platino: proyección mundial actual, producción y metodologías de recuperación</b>	
1.1 <i>Antecedentes</i>	17
1.2 Convertidores catalíticos, proceso de fabricación y efluentes resultantes	20
1.3 Técnicas de recuperación de rodio	25
1.3.1 Extracción líquido-líquido	26
1.3.2 Extracción líquido-líquido para la recuperación de rodio	27
1.4 Líquidos iónicos	31
1.4.1 Extracción de iones metálicos de MGP y Rh(III) con líquidos iónicos	31
1.5 Métodos electroquímicos, en la recuperación de MGP y Rh(III)	33
Justificación del estudio	39
Hipótesis	40
Objetivo General	40
Objetivos específicos	40
Bibliografía	41

## CAPÍTULO 2

### Extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104

2.1 Introducción	44
2.1.1 Propiedades de los líquidos iónicos	44
2.1.2 Líquidos iónicos de base catión de fosfonio	46
2.1.3 Líquidos iónicos de base catión fosfonio, Cyphos IL 104 y su aplicación en extracción líquido-líquido de Rh(III) y MGP	47
2.1.4 Líquidos iónicos de base catión fosfonio, Cyphos IL 101 y su aplicación en extracción líquido-líquido de Rh(III) y MGP	50
2.1.5 Compuestos orgánicos de anión fosfinato y su aplicación en extracción líquido-líquido de Rh(III)	51
2.1.6 Rh(III) en medio de cloruros	52
2.2 Metodología de trabajo	55
2.2.1 Preparación de las fases acuosas (FA) de extracción	55
2.2.2 Preparación de la fase de líquido iónico (FLI) Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	55
2.2.3 Sistema de extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	55
2.2.4 Control analítico de Rh(III)	57
2.3 Resultados y discusión	58
2.3.1 Formación de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	58
2.3.2 Determinación de la concentración de Cyphos IL 104 para la extracción de Rh(III)	59
2.3.3 Determinación de la concentración de HCl para la extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	60
2.4 Conclusiones parciales	65
2.5 Referencias	66

## CAPÍTULO 3

### Comportamiento electroquímico del líquido iónico Cyphos IL 104

3.1 Introducción	69
------------------	----



3.1.1 Estudio electroquímico líquidos iónicos	69
3.1.2 Comportamiento electroquímico de trihexil(tetradecil)fosfonio bis.2,4,4-trimetilpentilfosfinato (Cyphos IL 104)	71
3.2 Metodología	74
3.2.1. Parámetros de análisis electroquímico	74
3.3 Resultados y discusión	75
3.3.1 Influencia de la temperatura en el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104 sobre <i>WE-CV</i>	75
3.3.2 Influencia del material de electrodo en el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104	79
3.3.3 Influencia de la cantidad de agua presente en la respuesta electroquímica de Cyphos IL 104 sobre <i>WE-CV</i>	82
3.3.4 Influencia de la temperatura en el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre <i>WE-CV</i>	83
3.3.5 Comparación entre en la respuesta electroquímica de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O y Cyphos IL 104 sobre <i>WE-CV</i>	86
3.3.6 Calculo de la constante de difusión de H <sub>2</sub> O en Cyphos IL 104 en <i>WE-CV</i>	88
3.3.7 Comportamiento electroquímico de ferroceno en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	90
3.3.8 Comportamiento electroquímico de la sonda redox de ferroceno metanol en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	93
3.3.9 Respuesta voltamperométrica de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre <i>WE-Pt</i>	95
3.4 Conclusiones parciales	96
3.5 Referencias	98

## CAPÍTULO 4

### Respuesta electroquímica de Rh(III) en Cyphos IL 104

4.1 Introducción	100
4.1.1 Respuesta electroquímica de MGP en medio de líquidos iónicos	100
4.1.2 Comportamiento electroquímico de Rh(III) en medio de clouros	102
4.2 Metodología	106
4.2.1 Análisis electroquímico de Rh(III) en HCl 0.1 mol dm <sup>-3</sup>	106





4.2.2 Análisis electroquímico de Rh(III) en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	106
4.3 Resultados y discusión	107
4.3.1 Respuesta electroquímica de Rh(III) en medio de cloruros	108
4.3.2 Voltametría cíclica de Rh(III) en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre <i>WE-CV</i>	109
4.3.3 Estudio por voltametría cíclica de Rh(III) en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O <i>WE-CV</i> .	
Cálculo de la constante de difusión de Rh(III) en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	111
4.3.4 Influencia de la concentración de Rh(III) su respuesta electroquímica en Cyphos IL 104	112
4.4 Conclusiones Parciales	114
4.5 Referencias	114

## CAPÍTULO 5

### Técnicas de recuperación de rodio. procesos de des-extracción y electrodepósito de rodio

5.1 Introducción	116
5.1.1 Procesos de recuperación de MGP por ELL-electrodepósito	117
5.2 Metodología de recuperación de rodio	118
5.2.1 Condiciones experimentales para el electrodepósito de rodio en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	118
5.2.2 Condiciones de des-extracción de Rh (III) en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	119
5.2.3 Condiciones experimentales para el electrodepósito de rodio en medio de cloruros	119
5.2.4 Control analítico de Rh(III)	120
5.2.5 Condiciones para la  ELL y estudio electroquímico de rodio proveniente de muestras reales con Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	121
5.3 Resultados y discusión	122
5.3.1 Electrodepósito de rodio en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	122
5.3.2 Des-extracción de Rh(III) de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O con HCl	124
5.3.3 Electrodepósito de rodio en medio de cloruros	129
5.3.4 ELL y análisis electroquímico de muestras reales	131



5.4 Conclusiones parciales	132
5.5 Referencias	134
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	135
<b>PERSPECTIVAS DE TRABAJO</b>	138
<b>ANEXOS</b>	
Anexo 1. Propiedades de los metales del grupo del platino	140
Anexo 2. Parámetros físico – químicos de líquidos iónicos	142

# TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1.1 Aplicaciones catalíticas de los MGP	19
Tabla 1.2. Muestra de MGP de una empresa mexicana de convertidores, diciembre del 2008	22
Tabla 1.3. Cantidad de TO almacenadas por mes en la empresa durante el año 2008, con precio del año en curso (2017)	23
Tabla 1.4.a Extracción de MGP con agentes extractantes solvantantes	29
Tabla 1.4.b Extracción de MGP con agentes extractantes solvantantes	30
Tabla 1.5.a Extracción de MGP con agentes extractantes solvatantes	32
Tabla 2.1 Mediciones experimentales de propiedades físicas de las fases de extracción con Cyphos IL 104	59
Tabla 2.2 Concentración de Rh(III) durante el proceso de extracción, primera serie	64
Tabla 2.3. Concentración de Rh(III) durante el proceso de extracción, segunda serie	65
Tabla 3.1. Corrientes y potenciales registrados en los VC de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre WE-CV	88
Tabla 3.2. Fc <sup>+</sup> /Fc 5 m mol dm <sup>-3</sup> en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	92
Tabla 3.3. FcMeOH <sup>+</sup> /FcMeOH 5 m mol dm <sup>-3</sup> en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	94
Tablas 5.1 Des-extracción de Rh(III) con HCl, primera serie	125
Tabla 5.2 Segunda serie de des-extracción de Rh(III), en función de la concentración del des-extractante	126
Tabla 5.3 Des-extracción de Rh(III) con HCl 7 mol dm <sup>-3</sup> , en función del tiempo de equilibrio	129
Tabla 5.4 Extracción de Rh(III) y Pd(II) de muestras reales con Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	132
Figura 1. 1. (a) Producción de MGP en su producción anual por país de 1995 a 2010, (b) aplicaciones de platino, paladio y rodio en diversas industrias	20
Figura 1.2. Estructura de un convertidor catalítico convencional	21



Figura 1.3. Esquema general de extracción líquido-líquido	27
Figura 1.4. Esquema de la reducción de un ion metálico en un medio acuoso en la formación de un electrodepósito	35
Figura 1.5. Esquema convencional de una celda electrolítica para electrodepósito en medio acuoso	35
Figura 2.1. Estructura química del trihexil (tetradecil fosfonio bis-2,4,4 trimetilpentil fosfinato [P <sub>66614</sub> ][(iOc) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ]. Cyphos IL 104	47
Figura 2.2. Estructura química del cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio [P <sub>66614</sub> ][Cl], Cyphos IL 101	48
Figura 2.3. Estructura química del cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio [P <sub>66614</sub> ][Cl], Cyphos IL 101	50
Figura 2.4. Estructura química del ácido bis (2,4,4) trimetil pentil fosfinico, Cyanex 272	52
Figura 2.5 Diagrama de distribución de especies de Rh (III) en HCl a 25°C	54
Figura 2.6 Esquema general de la extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	57
Figura 2.7. Fases de líquido iónico de estudio. (a) Cyphos IL 104 comercial sin purificar, (b) Cyphos IL 104 pre-equilibrado con agua	57
Figura 2.8 Porcentaje de extracción de Rh(III) en función de la concentración del Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O diluido en queroseno con 10%v/v 1-decanol.Fase acuosa: Rh(III) 10 mg dm <sup>-3</sup> en HCl (□) 0.1 y (◇) 0.5 mol dm <sup>-3</sup> V <sub>FA</sub> =V <sub>FO</sub> . t <sub>agitación</sub> =60 min.	60
Figura 2.9. Porcentaje de la extracción de Rh(III) en función de la concentración del HCl con Cyphos IL 104	61
Figura 2.10. Porcentaje de extracción de Rh(III) en función del tiempo. FLI: Cyphos IL 104 (○)1.07 mol dm <sup>-3</sup> (LI sin diluir). (△)0.4 mol dm <sup>-3</sup> diluido en queroseno y 10%v/v 1-decanol. Fase acuosa: Rh(III) 10 mg dm <sup>-3</sup> en HCl 0.1 mol dm <sup>-3</sup>	62
Figura 2.11. Fases de extracción de Rh(III) en Cyphos 104 H <sub>2</sub> O. Concentraciones iniciales de Rh(III) en las fases acuosas de 1000 a 10 mg dm <sup>-3</sup>	62
Figura 2.12. Extracción de Rh (III) en función de las concentraciones de Rh(III) en el equilibrio con Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	63
Figura 3.1. Producto empírico del Walden	70



Figura 3.2. Estructura química del tris(pentafluorometil)trifluorofosfato ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{P}$ )	71
Figura 3.3. Sistema electroquímico utilizado en experimentación	74
Figura 3.4. Esquema general de metodología de análisis de las FLI	75
Figura 3.5. Voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104 a $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a $25^\circ\text{C}$ sobre WE-CV, a varias ventanas de potencial vs QRE Pt	76
Figura 3.6. Voltametría cíclica de Cyphos IL 104 a $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$ vs QRE Pt a $40^\circ\text{C}$ sobre WE-CV	77
Figura 3.7. Mecanismo de reducción del catión trihexil(tetradecil)fosfonio	78
Figura 3.8. Voltametría cíclica de Cyphos IL 104 a $40^\circ\text{C}$ . (a) $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ sobre WE-CV, (b) Comparación de voltamperogramas de Cyphos IL 104, $\nu = 10$ y $100 \text{ mVs}^{-1}$ sobre WE-CV. (c) $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ sobre WE-Pt, (d) Comparación de voltamperogramas de Cyphos IL 104, $\nu = 10$ y $100 \text{ mVs}^{-1}$ sobre WE-Pt vs QRE Pt.	81
Figura 3.9. Voltametría cíclica de Cyphos IL 104 con diferentes porcentajes de agua a $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ a $25^\circ$ y $40^\circ\text{C}$ sobre WE-CV vs QRE Pt	82
Figura 3.10. Voltametría cíclica de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ (a) a $25^\circ\text{C}$ , (b) a $100^\circ\text{C}$ . A varias velocidades de barrido (c) a $25^\circ\text{C}$ , (b) a $100^\circ\text{C}$ . sobre WE-CV vs QRE Pt	84
Figura 3.11. Voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O y Cyphos IL 104 sobre WE-CV vs QRE Pt a $40^\circ\text{C}$	87
Figuras 3.12. Voltametría cíclica a varias velocidades de barrido de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre WE-CV vs QRE Pt	89
Figura 3.13. Voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre WE-Pt vs QRE Pt a $25^\circ\text{C}$	91
Figura 3.14. Voltamperogramas cíclicos de FcMeOH <sup>+</sup> /FcMeOH $5 \text{ mmol dm}^{-3}$ Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre WE-CV vs QRE Pt	92
Figura 3.15. Voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre WE-Pt vs QRE Pt a $25^\circ\text{C}$ . (a) VC a $100 \text{ mVs}^{-1}$ . (b) Comparación entre velocidades 10 y $100 \text{ mVs}^{-1}$ (c) Comparación entre material de electrodos a $100 \text{ mVs}^{-1}$ y (d) Comparación entre material de de electrodo a $10 \text{ mVs}^{-1}$	96
Figura 4.1. Voltamperograma cíclico de Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub> ( $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ en $1 \text{ mol dm}^{-3}$ en NaCl (pH 3.9) en WE-CV vs SCE	103



Figura 4.2. Microfotografía SEM de rodio depositado sobre <i>WE</i> -CV a corriente constante de $0.1 \text{ mAcm}^{-2}$ durante 150 minutos	104
Figura 4.3 Voltametría cíclica de $\text{RhCl}_6$ $0.75 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3 en electrodo de oro Au, RE Ag/AgCl ( $T=25^\circ\text{C}$ ) a $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$	105
Figura 4.4. Esquema de celda electroquímica de análisis de Rh(III) en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	107
Figura 4.5. Esquema general de análisis de Rh(III) en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	107
Figura 4.6. Voltametría cíclica de Rh(III) $400 \text{ mg dm}^{-3}$ en HCl $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ a varias velocidades de barrido. Sobre <i>WE</i> - CV, de 0 V a -0.9 V vs Ag/AgCl	108
Figura 4.7. Voltametría cíclica de Rh (III) $660 \text{ mg dm}^{-3}$ en Cyphos IL 104 a $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ (a) a $25^\circ\text{C}$ , (b) a $40^\circ\text{C}$ . sobre <i>WE</i> - CV vs <i>QRE</i> Pt	109
Figura 4.9 Voltametría cíclica a varias concentraciones de Rh(III) en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O a $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ a $25^\circ\text{C}$ sobre <i>WE</i> - CV vs <i>QRE</i> Pt	111
Figura 5.1. Celda electroquímica utilizada en electrodeposición de rodio	119
Figura 5.2. Esquema general de recuperación de rodio	122
Figura 5.3. Esquema general de la ELL-Electrodeposición en la recuperación de rodio de efluentes industriales	123
Figura 5.4 SEM/EDS de rodio sobre placa de grafito	125
Figura 5.5 Porcentaje de des-extracción de Rh(III) en función de la concentración del ácido clorhídrico	126
Figura 5.6 Porcentaje de des-extracción de Rh(III) en función de la concentración del ácido sulfúrico	126
Figura 5.7 Porcentaje de des-extracción de Rh(III) en función del tiempo de contacto	129
Figura 5.8 SEM/EDS de rodio sobre <i>WE</i> -CV	131
Figura 5.9 Voltametría cíclica de la muestra real extraído con Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O sobre <i>WE</i> -CV a $25^\circ\text{C}$ . $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$	133

# LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
MGP	metales del grupo de platino
LI	Líquido iónico
EEH	Electrodo estándar de hidrógeno
ELL	Extracción líquido-líquido
<i>Q RE Ag</i>	Electrodo de semi referencia de plata
<i>Q RE Pt</i>	Electrodo de semi referencia de platino
CE-Pt	Contraelectrodo alambre de platino
EW	Ventana de trabajo, electrochemical window por sus siglas en inglés
VC	Voltametría cíclica, cyclic voltammetry por sus siglas en inglés
<i>V</i>	Velocidad de barrido $\text{mVs}^{-1}$ (miliVolts sobre segundo)
FA	Fase acuosa
FO	Fase orgánica
FLI	Fase de líquido iónico
Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	Cyphos IL 104 pre equilibrado con agua
$\Delta E_p$	Diferencia de potencial
Fc o también Fc <sup>+</sup> /Fc	Ferroceno (sonda redox)
FcMeOH o también FcMeOH <sup>+</sup> /FcMeOH	Ferroceno metanol (sonda redox)
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico

# LISTA DE LÍQUIDOS IÓNICOS

<b>Nombre comercial</b>	<b>Nombre químico</b>
<b>Cyphos IL 101</b>	Cloruro de trihexiltetradecilfosfonio [P <sub>66614</sub> ][Cl]
<b>Cyphos IL 102</b>	Bromuro de trihexiltetradecilfosfonio [P <sub>66614</sub> ][Br]
<b>Cyphos IL 104</b>	Trihexil(tetradecil)fosfonio bis.2,4,4-trimetilpentilfosfinato [P <sub>66614</sub> ][(iOc) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ]
<b>Cyphos IL 105</b>	Dicianamida de trihexitetradecilfosfonio [P <sub>66614</sub> ][DCA]
<b>Cyphos IL 167</b>	Cloruro de tributil(tetradecil)fosfonio
---	Butilmetilimidazolio hexafluorofosfato [C <sub>4mim</sub> ][PF <sub>6</sub> ]
---	Butilmetilimidazolio tetrafluoroborato [C <sub>4mim</sub> ][BF <sub>4</sub> ]
---	1-butil-3-metil imidazolio bmimCl
---	metilimidazolio trifluoroacetato [emim]TA
---	Nitrato de tri-n-octilmetilamonio TOMAN
---	1-etil-3- metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida [EMIm][NTf <sub>2</sub> ]
---	Tris(pentafluorometil)trifluorofosfato (aph <sub>4</sub> .cph <sub>12</sub> )
<b>TOMAN</b>	nitrato de tri-n-octilmetilamonio



# LISTA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

<b>Nombre comercial</b>	<b>Nombre químico</b>
Cyanex 302	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínico
Cyanex 301	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfínico
Cyanex 921	Óxido de trioctilfosfina
Cyanex 272	Ácido bis (2,4,4) trimetil pentil fosfínico

# RESUMEN

La recuperación de rodio a partir de efluentes industriales es de gran interés científico y comercial debido a su alto valor comercial, ya que este metal es usado ampliamente en diversas industrias, las cuales generan efluentes con altas concentraciones de este ion y de otros metales pertenecientes al grupo de metales del platino (MGP).

El presente trabajo se centra en lograr la recuperación de rodio mediante la extracción líquido-líquido (ELL) de Rh(III) en HCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  (en condiciones que asemejen a las que se pueden encontrar en un efluente industrial proveniente de la industria de los convertidores catalíticos) con fases previamente pre-equilibradas con agua del líquido iónico trihexil(tetradecil)fosfonio bis.2,4,4-trimetilpentilfosfinato (Cyphos IL 104).

Cyphos IL 104 es pre-equilibrado con agua, dichas fases son analizadas mediante voltametría cíclica (VC), mostrando que Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O presenta una ventana de trabajo de 3.97 V sobre electrodo de trabajo de carbón vítreo (*WE-CV*) vs *Q RE Pt*. Además, el agua presente en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se reduce a -1.0 V vs *Q RE Pt*, mientras que la de oxidación del H<sub>2</sub>O sucede a 1.0 V vs *Q RE Pt*. Es a partir de estos potenciales redox del agua que fue posible calcular la constante de difusión del agua inmersa en Cyphos IL 104. Encontrando un valor para la constante de difusión de  $1.35 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  en a una temperatura de trabajo de 25°C y de  $1.31 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 40°C.

Se determinó que el rodio en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se reduce a -1.4 V vs *Q RE Pt* en un solo paso de reducción vía tres electrones. Así mismo se determinó el coeficiente de difusión de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre electrodo de carbón vítreo a la temperatura de trabajo de 25°C a  $4.95 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , mientras que a 40°C se terminó una constante de difusión del Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O de  $4.50 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

También se analizó la recuperación de rodio presente en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O mediante un proceso de desextracción con HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obteniendo buenos resultados en cuanto al proceso de recuperar Rh(III) en fase acuosa.



Finalmente, se realizó el electrodepósito de rodio a potencial constante de  $-1.4\text{ V}$  vs  $Q\text{ RE Pt}$  sobre placas de grafito, la morfología del depósito fue determinada mediante microscopía SEM-EDS.

# INTRODUCCIÓN GENERAL

El rodio forma parte de un grupo de metales denominado ‘metales del grupo del platino’ (MGP), formado por los elementos rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Este grupo de metales están bien identificados por sus propiedades fisicoquímicas, entre las cuales destacan: altos punto de fusión, resistencia a la corrosión, y propiedades catalíticas excepcionales en la reducción de compuestos NO<sub>x</sub> y CO<sub>x</sub>. En virtud de estas propiedades es que el rodio posee numerosas aplicaciones en diversas industrias en crecimiento, lo que trae consigo un aumento considerable en su valor comercial, ya que su disponibilidad en la corteza terrestre es escasa. Por lo que el desarrollo de procesos tecnológicos que impliquen la recuperación de rodio u otros metales pertenecientes a esta serie a partir de soluciones de despojo o desecho vale la pena ser explorada.

Por lo que el objetivo general del presente trabajo es realizar la recuperación de rodio mediante la ELL de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y posteriormente obtener el electrodepósito de rodio, con el fin de proponer un proceso en conjunto de ELL-electroquímico para la recuperación de rodio.

Dentro de este trabajo se tienen por consiguiente los siguientes objetivos específicos:

- 1) Estudiar el proceso de ELL de Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> con Cyphos IL 104
- 2) Determinar el comportamiento electroquímico del Cyphos IL 104 y Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O en varias condiciones experimentales.
- 3) Determinar el comportamiento electroquímico de Rh(III) en Cyphos IL 104
- 4) Obtener el electrodepósito de rodio a potencial constante.

Por lo que este documento está organizado en cinco capítulos descritos brevemente a continuación.

En el capítulo 1, se abarcan los antecedentes bibliográficos del presente trabajo de investigación. Primeramente, se describe la producción mundial de MGP, sus principales



aplicaciones comerciales, la proyección económica de los costos de rodio actual y los métodos convencionales de recuperación de este ion metálico.

En el capítulo 2, se abordan las propiedades de los líquidos iónicos, en particular los líquidos iónicos de la familia del fosfonio. Se describirán brevemente algunos trabajos sobre la recuperación de MGP mediante la técnica de extracción líquido-líquido (ELL). Además, se describirá el comportamiento químico de rodio en medio de cloruros. En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en el proceso de ELL de Rh(III) con la fase líquido iónico Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, la cual está conformada por trihexil(tetradecil)fosfonio bis.2,4,4-trimetilpentilfosfinato (nombre comercial del líquido iónico Cyphos IL 104) saturado con agua al 13% en peso.

Por otra parte, en el capítulo 3 se describe el estudio de los líquidos iónicos en métodos electroquímicos, las propiedades de éstos, así como algunos de los reportes que se han enfocado en el comportamiento electroquímico que presenta el trihexil(tetradecil)fosfonio bis.2,4,4-trimetilpentilfosfinato (Cyphos IL 104). Asimismo, se presentan los resultados experimentales obtenidos del comportamiento electroquímico del Cyphos IL 104 y la fase de líquido iónico Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre los electrodos de trabajo de carbón vítreo (*WE-CV*) y de platino (*WE-Pt*), en algunas condiciones de trabajo previamente seleccionadas.

Continuando con en el capítulo 4, en el que se exhibe lo relacionado a la recuperación de MGP mediante líquidos iónicos con métodos electroquímicos, así como algunos reportes sobre el comportamiento electroquímico de Rh(III). Los resultados experimentales de este capítulo corresponden a la respuesta electroquímica que exhibe Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> y a la respuesta electroquímica del Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

Finalmente, en el capítulo 5 se expondrán los resultados propios de la recuperación de rodio. Mediante la des-extracción de rodio de las fases de líquido iónico Rh (III) Cyphos IL 104 con HCl y continuando con la presentación de los resultados de electrodeposición de rodio en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.



Para concluir, se presentarán los esfuerzos realizados en la ELL de rodio proveniente de efluentes de la industria de convertidores catalíticos. Terminando con la presentación del comportamiento electroquímico de la FLI de extracción proveniente de dichos efluentes. Dando lugar a una propuesta metodología para la recuperación de rodio proveniente de esta industria en particular.

# CAPÍTULO 1

## Metales del grupo del platino: Proyección mundial actual, producción y metodologías de recuperación

### 1.1 Antecedentes

Los metales del grupo del platino (MGP) consisten en 6 elementos, que se encuentran colectivamente en la naturaleza, estos elementos son rutenio, rodio y paladio, osmio, iridio y platino y se han desarrollado tecnologías muy importantes y de uso común en la vida diaria con estos metales. El refinamiento de estos metales fue efectuado por William Hyde Wollaston a comienzo del siglo XIX [1] inicialmente con platino, del cual inició la producción comercial de este metal. Durante su trabajo con platino dió con el descubrimiento del paladio, rodio, iridio y osmio.

Se clasifican los MGP en dos grupos de acuerdo con el resultado del proceso de lixiviación de una muestra de mineral con agua regia. En la primera categoría se encuentran la parte soluble del lixiviado que contiene al platino, iridio y osmio y en un segundo grupo contiene a los elementos insolubles de este lixiviado que son paladio, rodio y rutenio [2].

Los MGP poseen propiedades físicas muy particulares y un comportamiento químico único (Se detallan en el anexo 1), dentro de estas propiedades se encuentran excepcional resistencia a la corrosión, estabilidad a altas temperaturas, además los MGP forman una película de óxido que protege al mismo metal bajo condiciones oxidantes o anódicas.

Además, los MGP ostentan excelentes propiedades catalíticas, por lo cual son utilizados en diversas reacciones orgánicas, como la hidrogenación, oxidación, isomerización, ciclación, formación de enlaces carbono-carbono, las aplicaciones catalíticas dentro de reacciones orgánicas de cada MGP se describen en la tabla 1.1. Algunas de estas reacciones se encuentran la hidrogenación, la oxidación, la deshidrogenación, etc., siendo el

rutenio el elemento de los MGP que más aplicaciones tiene en reacciones orgánicas, seguido por el rodio y paladio, continuando con platino, luego iridio y finalizando con osmio.

**Tabla 1.1 Aplicaciones catalíticas dentro de reacciones orgánicas de los MGP [4]**

Reacción	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir	Os
Hidrogenación	*	*	*	*	*	
Oxidación	*	*	*	*		
Deshidrogenación	*	*				
Hidrogenólisis	*	*	*			
Síntesis de amoniaco			*			
Síntesis de metanol						
Síntesis de hidrocarburos		*	*			
Síntesis de ácido acético				*	*	
Hidroformilación						
Carbonilación			*	*	*	
Cys-hidroxilación				*		*

En virtud de que estos metales se emplean en diversas reacciones, continuamente se encuentran más aplicaciones de estos metales. Particularmente, en tecnologías relacionadas con el medio ambiente, la industria automotriz, particularmente en el sector de convertidores catalíticos utilizando principalmente en este campo Pt, Pd y Rh [3], pilas de combustible de hidrógeno, componentes electrónicos, usos médicos de especialidad, joyería, etc. Por lo que la necesidad de proveer MGP para estas aplicaciones, y ampliar su uso en tecnologías de corte ambiental ha promovido el crecimiento de la demanda de MGP a nivel mundial [4].

La producción de los MGP en general, a nivel mundial ha venido en crecimiento constante a partir del 1949, llegando en 2017 a producir 509 toneladas, encabezando la producción Sudáfrica, seguido de Rusia, Canadá, Zimbawe y Estados Unidos [4]. En la figura 1 (a) [5] se muestra la producción anual en distintos países de MGP, así como su precio aproximado histórico, observando que su precio mundial desde 1940 al presente ha oscilado entre los 10 000 a 20 000 dólares por kilogramo de MGP [5], mientras que a figura 1 (b) se





observan las aplicaciones de los tres elementos de MGP que más se explotan en la actualidad [3]. De acuerdo con su importancia y uso comercial los MGP se comercializan de mayor a menor en el siguiente orden: Platino, paladio, rodio, iridio, rutenio y finalmente osmio [6].

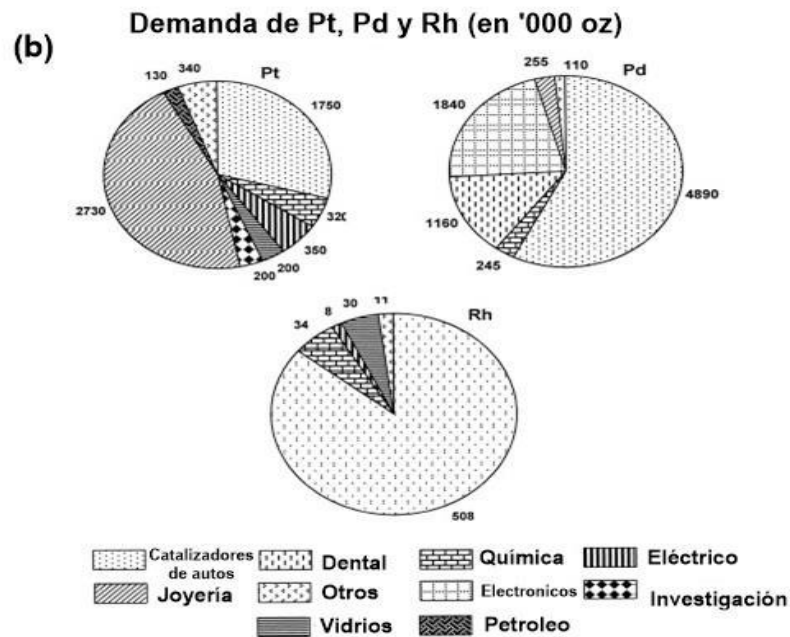
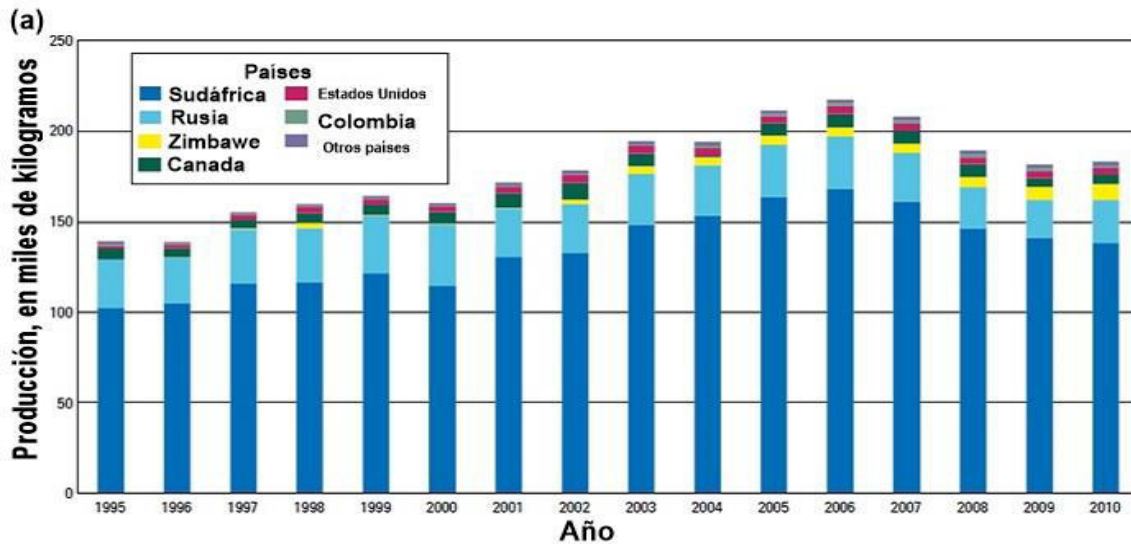


Figura 1. 1. (a) producción de MGP en su producción anual por país de 1995 a 2010 [5], (b) aplicaciones de platino, paladio y rodio en diversas industrias [3].

De las diversas aplicaciones que existen de los MGP se describirá un poco sobre la producción de convertidores catalíticos, debido a que los efluentes derivados de esta industria

son de interés para tratar el presente proyecto en un futuro una vez que sea estudiada en muestras sintéticas, primeramente.

## 1.2 Convertidores catalíticos: Proceso de fabricación y efluentes resultantes

Conforme aumenta la circulación de automóviles en los centros urbanos, surge la necesidad de frenar los problemas de contaminación atmosféricos suscitados. A partir de 1960, se introducen los convertidores catalíticos en los vehículos para reducir la emisión de gases expedidos durante la combustión. El convertidor catalítico es instalado en el sistema de escape de gases del vehículo. Está conformado por tubo de acero inoxidable que en su interior posee una estructura de material cerámico que asemeja a un “panal de abejas” (figura 1.2). Durante el proceso de fabricación del convertidor catalítico, esta pieza cerámica es recubierta con una solución fuertemente ácida (pudiendo ser HCl, HNO<sub>3</sub> o ácido cítrico), la cual tiene un alto contenido de iones Pt(IV), Pd(II) y Rh(III) y Nd(III). Este último ion es incluido en los licores de impregnación en virtud de que favorece la fijación de los demás iones metálicos en el sustrato cerámico, esta estructura cerámica se seca y queda impregnada con los PGM procedentes del medio [7,8].

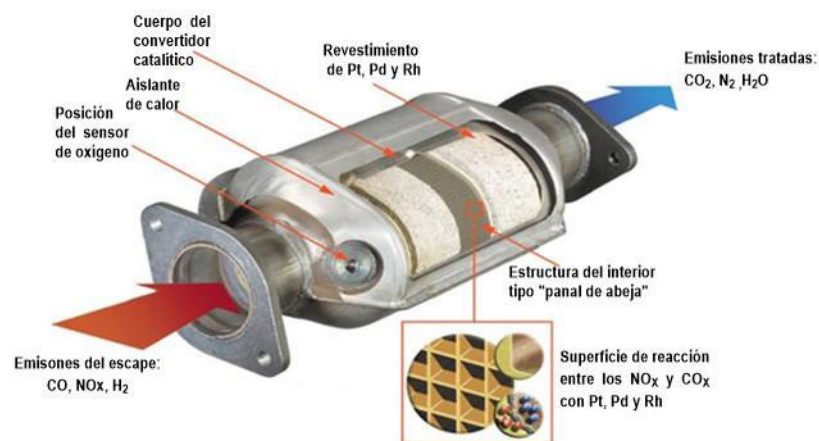
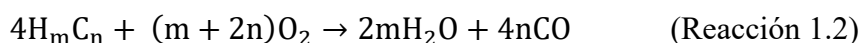
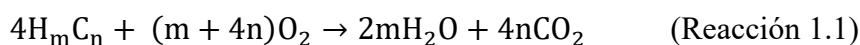


Figura 1.2. Estructura de un convertidor catalítico convencional

En el convertidor catalítico los contaminantes volátiles procedentes de la combustión interna, así como los restos de hidrocarburo interaccionan con el platino y paladio

promoviendo la transformación de éstos en dióxido de carbono y agua (oxidación de hidrocarburos y oxidación de monóxido de carbono, reacción 1.1). Mientras que el rodio cataliza la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular (reducción de NO<sub>x</sub>, reacción 3) [7]. En la actualidad la mayoría de los convertidores que se fabrican se denominan catalizadores de tres vías, debido a que se llevan a cabo las tres reacciones mencionadas (reacciones. 1-3) [7].



En la tabla 1.2 se muestra el contenido de MGP en los licores de desecho confinados por una empresa mexicana fabricante de convertidores catalíticos, en un solo mes, diciembre del 2008 en varias muestras analizadas [10], en ella se observa que la concentración de MGP de las muestras es variable entre una y otra. Por ejemplo, en la muestra MOO5, la concentración de Nd (20.66 g dm<sup>-3</sup>) en relación de Pd (10.18 g dm<sup>-3</sup>) es de 2:1, mientras que la relación entre Nd y Rh (0.036 g dm<sup>-3</sup>) es de 80:1. Estos efluentes presentan el inconveniente de no poder ser reutilizadas debido a que la alta concentración de Nd (ion no electroactivo en este sistema) con respecto a los demás elementos MGP. Ya que el Nd(III) cuando está en exceso, ya no ayuda a dispersar los componentes de la mezcla sobre el sustrato cerámico, de hecho, inhibe la impregnación de los demás MGP en los sustratos cerámicos, al mismo tiempo existe poca demanda de productos con sistemas de neodimio en línea continua, volviendo estas soluciones inutilizables, por lo que se prefieren confinar a reutilizar.

**Tabla 1.2. Muestra de MGP de una empresa mexicana de convertidores, diciembre del 2008**

Muestra	Pd (g dm <sup>-3</sup> )	Rh (g dm <sup>-3</sup> )	Nd (g dm <sup>-3</sup> )
MOO5	10.18	0.036	20.66
TMO76	7.94	0.67	41.3
TMO63	30.95	0.53	59.62
DIL	0.5	0.1	1.2

La pérdida económica de esta empresa por no reutilizar estas soluciones de MGP se muestran en la tabla 1.3 Donde las cantidades de MGP están expresadas en onzas troy (TO por sus siglas en inglés, 1 troy oz = 0.0311 Kg) y que corresponden a un periodo de varios meses (de enero a septiembre del 2008), observándose que los valores de metal varían entre los meses, teniendo un promedio mensual de 825.67 TO de Pd y 934.30 TO de Rh. La revisión de precio de OT es al mes de julio del 2018.

**Tabla 1.3. Cantidad de TO almacenadas por mes en la empresa durante el año 2008, con precio del año en curso (2018)**

<b>Periodo</b>	<b>Pd (TO)</b>	<b>Rh (TO)</b>	<b>Litros*</b>
<b>Enero</b>	749.85	795.00	<b>220.60</b>
<b>Febrero</b>	777.35	805.30	<b>112.72</b>
<b>Marzo</b>	755.30	855.30	<b>120.49</b>
<b>Abril</b>	796.25	970.50	<b>223.01</b>
<b>Mayo</b>	802.50	900.50	<b>229.11</b>
<b>Junio</b>	857.55	975.70	<b>1 033.78</b>
<b>Julio</b>	854.75	960.40	<b>117.85</b>
<b>Agosto</b>	898.15	995.50	<b>585.04</b>
<b>Septiembre</b>	939.35	1150.50	<b>421.52</b>
<b>Promedio</b>	<b>825.67</b>	<b>934.30</b>	<b>340.46</b>

Consulta lunes 30 de julio del 2018 el precio por TO de paladio y rodio es de \$ 935 y \$ 2 180 USD/TO respectivamente [11]\* El efluente que en conjunto posee tanto Pd (II) y Rh (III) en solución [10].

Tomando como base estos datos, se puede estimar que el valor del inventario de MGP promedio por mes es del orden de 700,000 USD, por lo que la recuperación total o parcial de MGP tendrá un impacto económicamente atractivo. La política de tratamiento de estos efluentes por parte de la compañía que proporcionó estas muestras es enviarlos a otra sucursal de la misma empresa en el extranjero para realizar la extracción de los MGP, realizar esta acción representa el 10% del costo total de los MGP empleados. Por lo que proponer un



sistema tecnológico de costo moderado y que pueda implantarse en la misma planta para la recuperación de rodio en particular, es una medida financiera interesante para la compañía.

Por lo que una propuesta para la recuperación de MGP de los efluentes descritos, particularmente para lograr la recuperación de rodio debe cumplir en la medida de lo posible con ciertos criterios de operación y economía para hacerlo costeable, siendo estos:

- Capacidad de trabajar en ambientes altamente ácidos., ya que Rh(III) se encuentra en HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Robustez para trabajar en un amplio rango de concentraciones de los iones de interés, debido a que la concentración de los metales presentes en los efluentes es variable.
- Ser selectivo a los metales de interés, para generar soluciones de alta pureza en los metales seleccionados.
- De bajo impacto ambiental, evitando generar (o en poca cantidad) residuos que requieran tratamiento o almacenamiento, es necesario evitar el uso de compuestos tóxicos que generen un costo extra o problemas de salud a los operadores del proceso.
- Debe ser competitivo en costos comparados con la política de tratamiento actual de efluentes con MGP de la empresa. De manera que se evite el confinamiento de los efluentes y los gastos de envío generados de mandar sustancias químicas a otro país.
- Debe ser de fácil manejo, de implementación y seguro de operación.

La necesidad de desarrollar procesos que permitan recuperar rodio ya sea en particular o en conjunto a otros iones que se encuentren presentes, ha hecho que se desarrollen diferentes metodologías para este fin. Actualmente, ya se han reportado diversos métodos para la recuperación de iones de rodio, algunos ejemplos de esto serán citados más adelante.

### 1.3 Técnicas de recuperación de rodio

El proceso seleccionado para lograr una buena separación selectiva de Rh (III) depende fundamentalmente de la solución de partida a tratar, ya que la mayoría de los procesos de separación de iones metálicos presentes son acompañados de un proceso de purificación posteriormente, el cual depende en gran medida de los iones metálicos de interés a recuperar. Algunas metodologías de separación requieren acondicionar la solución a tratar mediante una modificación química, también es importante considerar si es necesario realizar calentamiento de las soluciones a tratar, ajustar pH, etc. Estas operaciones pueden derivar en el incremento de costos en el tratamiento del efluente y pueden limitar el reciclaje de estas soluciones. Todo esto sin perder de vista la selectividad en la recuperación de rodio, así como la calidad y pureza del rodio a recuperar. Las diversas metodologías que se han desarrollado para la recuperación de iones metálicos se citan a continuación:

- Separación de MGP por precipitación
- Extracción líquido-líquido (ELL)
- Membranas líquidas
- Membranas líquidas soportadas (MLS)
- Membranas líquidas emulsionadas (MLE)
- Intercambio iónico
- Resinas quelantes
- Biosorción
- Resinas impregnadas
- Métodos electroquímicos

De las metodologías citadas, nos centraremos en describir en detalle la recuperación de rodio mediante extracción líquido-líquido y mediante métodos electroquímicos. El resto de las metodologías se describen en el apartado anexo 2.

### 1.3.1 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido (ELL), también llamada extracción por disolventes es un procedimiento que permite separar iones contenidos en una solución. Su principio de acción se basa en la distribución de solutos que puede ocurrir cuando dos fases líquidas inmiscibles se ponen en contacto entre sí. La figura 1.3 muestra un panorama general de un procedimiento ELL. Generalmente, se parte de una fase de naturaleza acuosa que contiene una determinada concentración una especie química a extraer y se pone en contacto con otra fase de naturaleza orgánica de extracción, la cual contiene un agente extractante debidamente seleccionado de naturaleza lipofílica, dicha fase orgánica de extracción debe ser selectiva a la especie metálica de interés a extraer de modo que durante el tiempo de contacto de las fases se forme una entidad química que sea más soluble en la fase orgánica que en la fase acuosa y este pase a la fase orgánica.

El procedimiento de extracción continúa con la separación física de la fase orgánica, ésta ahora se encuentra cargada con una cantidad significativa la especie química de interés recién extraída y la fase acuosa de despojo, la cual ahora posee una cantidad mucho menor del ion de interés al inicio de todo el procedimiento. La especie química extraída ahora presente en la fase orgánica puede ser nuevamente re-extraído a una fase acuosa si así se desea. Para ello es necesario adicionar otro componente acuoso a la fase orgánica de extracción, el cual haya sido ya identificado para desplazar las especies metálicas en cuestión y devolverlo nuevamente a una nueva fase acuosa. Este procedimiento es conocido como “stripping” y presenta varias ventajas, entre las cuales se pueden mencionar primeramente la recuperación de la fase orgánica de extracción y esta puede ser nuevamente utilizada en otro proceso de extracción. Mientras que en la nueva fase acuosa si es posible o es la finalidad del proceso puede darse un nuevo uso o recuperación a la especie química de interés.

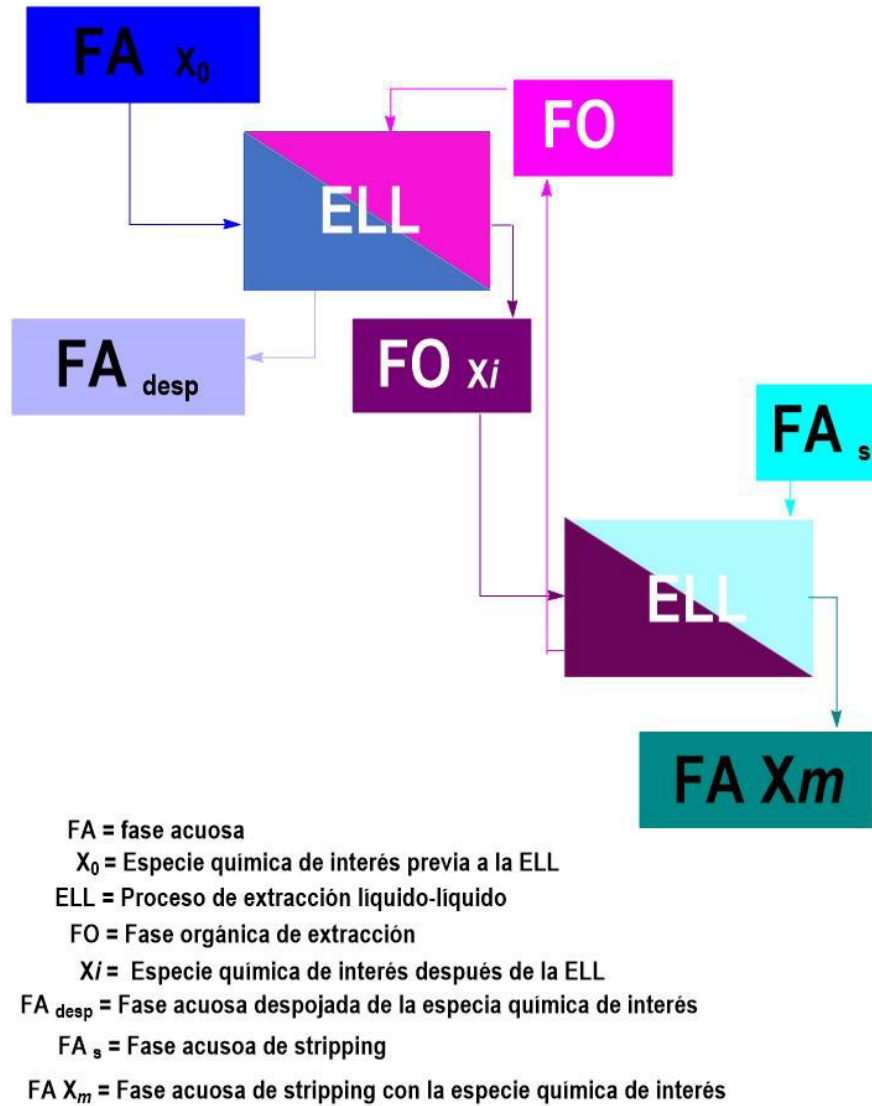


Figura 1.3. Esquema general de extracción líquido-líquido

### 1.3.2 Extracción líquido-líquido para la recuperación de rodio

Esta técnica en particular de recuperación de iones metálicos ha sido explorada y desarrollada desde 1970 como alternativa a los procesos de recuperación de metales preciosos por precipitación [12]. Mostrando que la ELL abarca una mayor cantidad de especies químicas a tratar que las que son posibles por precipitación o intercambio iónico. Cuando se realiza una identificación de los agentes de extracción adecuados y el uso de un



proceso de multi-etapas, la ELL puede utilizarse para extraer varios metales individualmente en una mezcla acuosa.

En la elección del extractante se toma en cuenta que los iones metálicos del grupo del platino presentan un orden de estabilidad con los ligandos en el siguiente orden:  $S^{-2} \sim C > I > Br > Cl > N^{+3} > O^{-2} > F^{-}$ . Para ejemplificar esto se citará que se pueden usar como extractantes orgánicos compuestos que tengan presentes ligandos de azufre o tioésteres, puesto que los iones metálicos de MGP tienen más afinidad por estos últimos que por los cloruros, por lo que el uso de compuestos con ligandos de  $S^{-2}$  permite lograr una buena partición (solubilización) hacia la fase orgánica. Aunque también es importante mencionar que los procedimientos de ELL van a variar de acuerdo con cada caso de estudio particular, incluido los extractantes, los disolventes a utilizar, las condiciones, los tiempos de extracción, etcétera, esto conforme a los componentes a separar y a los iones metálicos a extraer.

Ahora bien, los extractantes comerciales empleados en la recuperación de MGP y particularmente de rodio se han clasificado principalmente en cuatro categorías:

- a) Extractantes solvatantes: alcoholes de cadena larga, éteres y tri-n-butil fosfato (TBP, siglas en inglés).
- b) Extractantes de intercambio iónico (alquilaminas)
- c) Extractantes de coordinación (oximas o di-alquil sulfuros)
- d) Extractantes del tipo líquidos iónicos.

En los extractantes solvatantes, la selectividad se basa principalmente en la relación carga/tamaño del anión. Por lo que los extractantes solvatantes pueden extraer aniones grandes y de baja carga con mayor facilidad sobre otros iones metálicos en solución que no cumplan estas características [13,14].

En base a estos principios de selectividad se han encontrado diversos reportes sobre procesos de extracción de MGP con agentes solvatantes. Entre estos extractantes podemos mencionar al ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínico (Cyanex 302) [14,15,17], ácido



bis(2,4,4-trimetilpentil)ditioposfínico ( de nombre comercial Cyanex 301) [15,16], óxido de trioctilfosfina (Cyanex 921) [18].

A continuación, se citarán algunos trabajos de recuperación de iones metálicos con agentes extractantes solvatantes, los cuales son brevemente descritos en las siguientes tablas (tabla 1.4.a, 1.4.b) en forma resumida, enfocándonos en la recuperación de iones de metales del grupo del platino y en recuperación de Rh(III). En estos trabajos se puede observar que la mayor parte de los trabajos de recuperación de PGM han sido enfocados mayoritariamente en la recuperación de Pd(II) [15 - 18] y en menor medida en la recuperación de Pt(IV) [14,18,19] y en menor medida en recuperar Rh (III) [17,19].

**Tabla 1.4.a Extracción de MGP y Rh(III) con agentes extractantes solvatantes**

Medio acuoso	Iones metálicos de interés	Iones metálicos secundarios	Agente extractante	Técnica de extracción	Resultados	Referencias
HCl/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	Pt(IV)	Fe(II), Cu(II), Ag(I), Pd(II), Al(III), Mg(II), Ca(II)	Cyanex 302 0.5 mol dm <sup>-3</sup> en queroseno	ELL	El mayor rendimiento de extracción de Pt(IV) con Cyanex 302 ocurre cuando el medio ácido es H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> La capacidad de carga de Pt(IV) es bastante buena y la separación de fases es rápido. El reciclaje y la reutilización del agente extractante es bueno y está demostrado hasta diez ciclos con casi el 100% de eficiencia. Cyanex 302 es selectivo a Pt(IV) sobre los demás iones metálicos presentes.	[14]
HCl/ HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>	Pd(II)	---	Cyanex 301 0.1 mmol dm <sup>-3</sup> en n-heptano	ELL	Rendimiento de extracción casi del 100% a los 10 minutos de contacto entre las fases acuosa de Pd (II) en HCl 8 mol dm <sup>-3</sup> y la fase de extracción La desextracción del Pd(II) fue muy pobre	[15]
HCl/ HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>	Pd(II)	---	Cyanex 302 1 mol dm <sup>-3</sup> en n- heptano	ELL	Rendimiento de extracción casi del 100% a los 10 minutos de contacto entre las fases acuosa de Pd (II) en HCl 8 mol dm <sup>-3</sup> y la fase de extracción La desextracción del Pd(II) fue muy difícil, sin embargo es posible realizarla cuando se utiliza tiourea 10 mmol dm <sup>-3</sup> en HCl 3 mol dm <sup>-3</sup> .	[15]



**Tabla 1.4.b Extracción de MGP y Rh(III) con agentes extractantes solvantantes**

Medio acuoso	Iones metálicos de interés	Iones metálicos secundarios	Agente extractante	Técnica de extracción	Resultados	Referencias
HCl 0.1 – 5 mol dm <sup>-3</sup>	Pd(II)	Cu(II), Ni(II), Zn(II),Pt(IV)	Cyanex 301 (8-227 mg dm <sup>-3</sup> ) en emulsión con alginato	ELS*	Extracción mediante precipitación de emulsión Cyanex 301/alginato con Pd(II) La presencia de iones secundarios no afecta significativamente a la selección de Pd(II) por Cyanex 301. Eliminación completa de paladio del alginato polimérico precipitado fase no fue posible, es necesario calcinar la fase de alginato para recuperar el paladio extraído	[16]
HNO <sub>3</sub>	Pd(II), Ru(III), Rh(III)	---	Cyanex 302 En microcápsulas de alginato	ELS	Las microcápsulas de alginato/Cyanex 302 tienen extrema afinidad por Pd(II) sobre los otros MGP del estudio que se extraen en mucha menor proporción.	[17]
HCl 6 mol dm <sup>-3</sup>	Rh(III), Pt(IV), Pd(II)	Sn(II)	Cyanex 921 (1-100 mmol dm <sup>-3</sup> en tolueno)	ELL	Cyanex 921 75 mmol dm <sup>-3</sup> en tolueno separa Pd(II) hacia la fase orgánica, de la cual se despoja Pd(II) con HCl/HClO <sub>4</sub> 2 mol dm <sup>-3</sup> con un rendimiento de extracción del 98%. Dejando a Rh(III) y Pt(IV) en la fase acuosa de despojo de la inicial. Dicha fase acuosa resultante es puesta en contacto con una nueva fase de extracción de Cyanex 921 10 mmol dm <sup>-3</sup> en tolueno, la cual extrae Pt(IV), el cual es desalojado de la fase orgánica de extracción con HNO <sub>3</sub> 4 mol dm <sup>-3</sup> con un porcentaje de recuperación del platino del 98%. Rh(III) se conservó nuevamente en la fase acuosa.	[18]
Licores de la industria del vidrio en HCl 8 mol dm <sup>-3</sup>	Pt(IV) Rh(III)	Fe(III)	Cyanex 923 (0.01 – 0.1 mol dm <sup>-3</sup> en touleno)	ELL	Se extrae selectivamente Pt(IV) y Fe(III) con Cyanex 923 y su % de extracción aumenta conforme aumenta la concentración de extractante hasta llegar a un 100% con 0.1 mol dm <sup>-3</sup> de Cyanex 923, dejando Rh (III) en la solución acuosa remanente. La desextracción de Pt(IV) de la fase de extracción se consigue con NaSCN 0.1 mol dm <sup>-3</sup> , mientras que el despojo de Fe(III) se obtiene con HCl 0.1 mol dm <sup>-3</sup> .	[19]

Además, de los reportes presentados de extracción por agentes solvantantes, se han reportado metodologías de ELL empleando líquidos iónicos como agentes de extracción.

Estos han mostrado tener óptimos rendimientos en la extracción de iones de MGP [22-25] y particularmente en la recuperación de iones Rh(III) [26], dichos trabajos se describen en el apartado 1.4.1. de este escrito. Primeramente, hay que definir a continuación que son los líquidos iónicos, y porque es que pueden utilizarse en sistemas de extracción.

#### 1.4 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LI) son un grupo de disolventes orgánicos cuya estructura está conformada por cationes y aniones muy voluminosos y asimétricos de manera que forman una estructura irregular, por lo que no les es posible alcanzar un arreglo ordenado, ya que estos disolventes no se “empaquetan bien” y por lo tanto permanecen en forma líquida [20]. Los LI tienen la particularidad de conservar su carga iónica (a diferencia de otros solventes orgánicos como tolueno, diclorometano, los cuales están formados no por iones, si no por moléculas neutras) [21].

Las propiedades fisicoquímicas particulares de los líquidos iónicos (son descritas en detalle en el capítulo 2) dan la posibilidad de emplear estos disolventes orgánicos en procesos de extracción. Procedimientos en los cuales los disolventes orgánicos convencionales se ven limitados en su capacidad de extracción o no son aplicables. Por lo tanto, los líquidos iónicos pueden proporcionar una alternativa para actuar como agente o medio extractor en la formación de sistemas bifásicos de extracción. Conformando estos sistemas por una fase acuosa con la especie química a extraer y una fase de líquidos iónicos con afinidad por la especie química de interés.

##### 1.4.1 Extracción de iones metálicos de MGP y de Rh (III) con líquidos iónicos

Se han encontrado varios reportes que utilizan este procedimiento de extracción para la separación de MGP, estas metodologías varían entre sí dependiendo de la procedencia de los efluentes a tratar, el metal de interés a extraer, así como la fase orgánica creada en la cual se encuentra inmerso el líquido iónico que actúa como agente extractor. Estos reportes se

resumen en la siguiente tabla 1.5.a y 1.5.b, en las cuales se observan que los esfuerzos en la extracción de MGP con líquidos iónicos se han enfocado en la recuperación de Pd(II) mayoritariamente [23-25] y en menor medida en recuperar Pt(IV) y Rh(III) [22,26].

**Tabla 1.5.a Extracción de MGP y Rh(III) con agentes extractantes solvatantes**

Medio acuoso	Iones metálicos de interés	Iones metálicos secundarios	Agente extractante	Técnica de extracción	Resultados	Referencias
HCl 0 - 10 mol dm <sup>-3</sup>	Pt(IV) Rh(III)	---	N-metil-cloruro de N, N-dioctyl octano-1-amonio  Aliquat 336  0.05 – 0.1 mol dm <sup>-3</sup> en queroseno	ELL	Fue posible extraer en simultáneo Pt(IV) con Rh(III) con Aliquat 336. Encontrando que el mayor porcentaje de extracción, cuando la fase acuosa presente una concentración de HCl 3 mol dm <sup>-3</sup> y la fase orgánica de Aliquat 336 de 0.1 mol dm <sup>-3</sup> en queroseno, llegando a un porcentaje de extracción máximo de Pt(IV) es del 95% y de Rh(III) del 15 %. Se pudo desextraer Pt(IV) con tiourea 0.75 mol dm <sup>-3</sup> en HCl 5 mol dm <sup>-3</sup> pero no fue posible desextraer Rh(III).	[22]
HCl 0.1 – 3 mol dm <sup>-3</sup>	Pd(II)	---	Cloruro de trihexil(tetradecil)fosfoni o [P <sub>66614</sub> ][Cl]  Cyphos IL 101  0.8 - 5 mmol dm <sup>-3</sup> en tolueno	ELL	Se logra el equilibrio de extracción a los 5 minutos de contacto entre las fases. Pd(II) muestra mucha afinidad por Cyphos IL 101 con un porcentaje de extracción del 97%. La desextracción de Pd(II) se da exitosamente con NH <sub>4</sub> OH 0.5 mol dm <sup>-3</sup> , permitiendo usar Cyphos IL 101 hasta 5 veces en el proceso de extraer Pd(II).	[23]
HCl	Pd(II)	Ni(II), Cu(II), Fe(III) Rh(III) Ru(III) Pt(IV)	Cloruro de trihexil(tetradecil)fosfoni o [P <sub>66614</sub> ][Cl]  Cyphos IL 101  5 mmol dm <sup>-3</sup> en tolueno	ELL	Cyphos IL 101 presenta una alta selectividad a la extracción Pd(II) 100 % sobre el resto de los iones secundarios, aunque también se extrae una buena cantidad de Pt(IV) 60%, falta mejorar la técnica de desextracción entre Pd(II) y Pt(IV).	[24]



**Tabla 1.5.b Extracción de MGP con agentes extractantes solvantes**

Medio acuoso	Iones metálicos de interés	Iones metálicos secundarios	Agente extractante	Técnica de extracción	Resultados	Referencias
HCl	Pd(II)	Ni(II), Cu(II), Fe(III) Rh(III) Ru(III) Pt(IV)	Trihexil(tetradecil)fofio bis (2,4,4-trimetilpentil)fosfinato  [P <sub>66614</sub> ][(iOc) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ]  Cyphos IL 104  5 mmol dm <sup>-3</sup> en tolueno	ELL	Cyphos IL 104 también presenta una alta selectividad a la extracción de Pd(II) 90%, sobre el resto de los iones secundarios, aunque también se extrae una buena cantidad de Pt(IV) 60%, falta mejorar la técnica de desextracción entre Pd(II) y Pt(IV),.	[24]
HCl 3 mol dm <sup>-3</sup>	Pd(II)	---	Trihexil(tetradecil)fofio bis (2,4,4-trimetilpentil)fosfinato  [P <sub>66614</sub> ][(iOc) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ]  Cyphos IL 104  5 mmol dm <sup>-3</sup> en tolueno	ELL	Transferencia de Pd(II) hacia la fase de extracción en 5 minutos. Es posible desextraer Pd(II) de la fase cargada de extracción con NH <sub>4</sub> OH 0.5 mol dm <sup>-3</sup> de las fases cargadas con Cyphos IL 104 hasta con un 90 % de efectividad.	[25]
HCl 3 mol dm <sup>-3</sup>	Pt(IV) Pd(II) Rh(III)	---	Fase orgánica de extracción 1: sulfuro de diisopentil en nonano 1:1  Fase orgánica de extracción 2: 1-butilometilimidazolio hexafluorofosfato [C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	ELL (formación de tres fases), dos orgánicas y una acuosa	La extracción de los Pt(IV), Pd(II) y Rh(III) se da con la formación tres fases líquidas inmiscibles entre sí, en donde cada la fase de extracción 1 separa a Pd(II), la fase de extracción separa a Rh(III) y Pt(IV) queda en la fase acuosa. Ambas fases de extracción son despojadas de las especies extraídas con HCl 6 mol dm <sup>-3</sup>	[26]

En los reportes que se han revisado se ha observado que el enfoque de la recuperación ha ido principalmente en la extracción de Pd(II) y hay pocos trabajos particulares en Rh(III), y casi siempre en conjunto con los MGP que se encuentran en solución. Por lo que es oportuno desarrollar trabajos de investigación puntuales en la recuperación de rodio, con buenas cinéticas de extracción y mejores rendimientos de desextracción.

Como en este trabajo se pretende el empleo del líquido iónico Cyphos IL 104 como medio de extractante de Rh(III) de un medio de HCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , se detallará en el capítulo dos la naturaleza y propiedades de este líquido iónico en particular. Además, este trabajo involucra también el uso de métodos electroquímicos para la recuperación de Rh(III), a continuación, se describirán algunos reportes considerados relevantes para este estudio que existen en la literatura en la recuperación de MGP vía electroquímica.

### 1.5 Métodos electroquímicos, en la recuperación de MGP y Rh(III)

Estas metodologías se basan en el uso de un estímulo eléctrico específico para lograr la concentración o recuperación de un ion metálico en solución. El proceso de concentración de una determinada especie se denomina electrodiálisis, mientras que por otra parte el proceso de recuperación de un ion mediante reducción hasta su estado metálico se le denomina electrodeposito. En seguida se describirán un poco de cómo es este procedimiento.

El proceso electroquímico de depósito consiste en producir una capa metálica por medio de la reducción específica de una especie iónica de interés (ion metálico o complejo metálico, (figura 1.4) [3] en el medio de estudio sobre la superficie de un material conductor, el cual está acomodado en un sistema de electrólisis (figura 1.5).

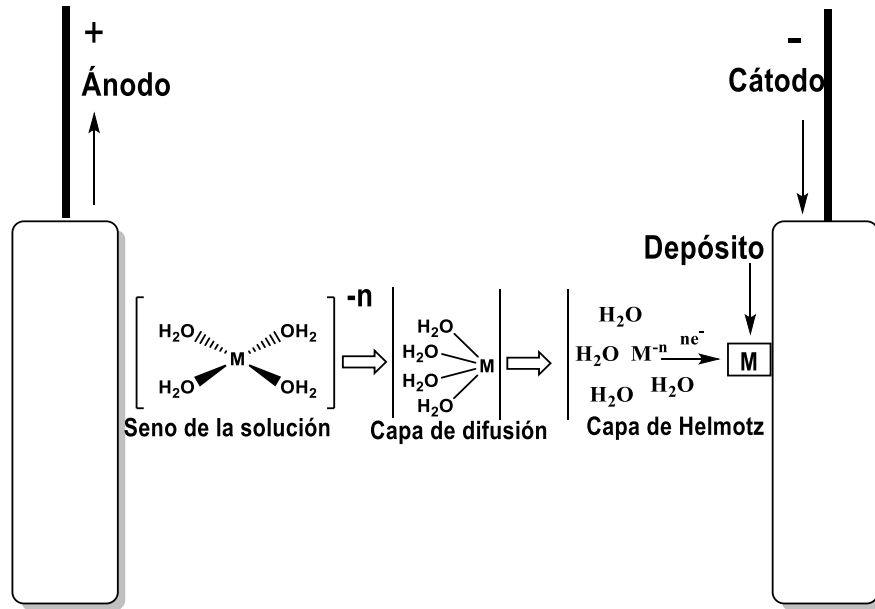


Figura 1.4. Esquema de la reducción de un ion metálico en un medio acuoso en la formación de un electrodepósito [3]

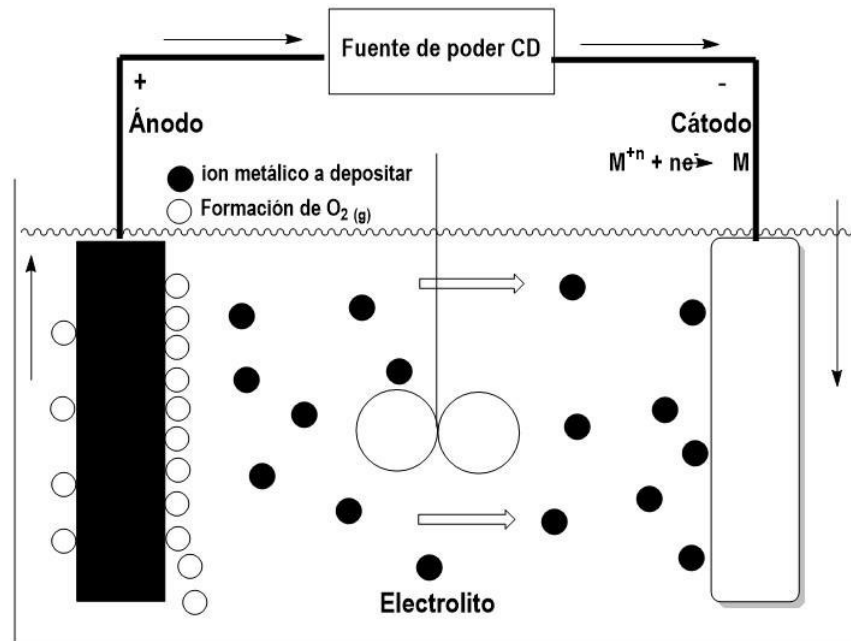
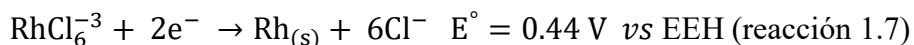
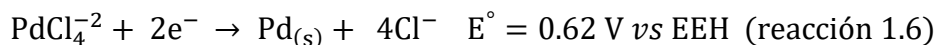
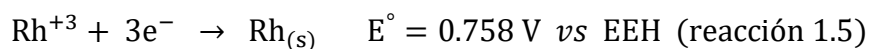
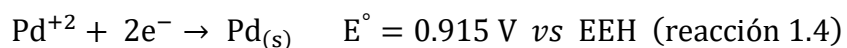


Figura 1.5. Esquema convencional de una celda electrolítica para electrodepósito en medio acuoso



Los electrodepósitos que se obtienen de metales preciosos adquieren una estructura microscópica muy fina, por lo que estos estudios electroquímicos de estos metales se enfocan en industrias que requieran metales de estructura nanométrica como en joyería y componentes electrónicos por mencionar algunas de éstas [5]. Por su parte, el tratamiento de efluentes usando métodos electroquímicos para el depósito de MGP se ha tratado ya en varios reportes y patentes [27-31].

En comparación a otros procesos de extracción, los procesos electroquímicos presentan la ventaja de trabajar en un rango grande de pH, siempre y cuando se tenga cuidado en medios acuosos de no llegar a la evolución a hidrógeno cuando se trabaja en pH muy bajo. Por lo cual es posible reducir los iones metálicos de acuerdo con el estado de complejación o solvatación de los metales de interés. Por lo tanto, es posible reducir los MGP (haciendo énfasis en rodio y en paladio) de acuerdo con las siguientes reacciones electroquímicas [32,33]. Las reacciones electroquímicas descritas (4-7) muestran que termodinámicamente es posible separar los metales Rh(III) y Pd(II) selectivamente, mediante la modulación del potencial de reducción aplicado en el sistema de electrolítico.

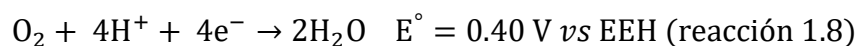


Otra ventaja que presentan los métodos electroquímicos es que son de fácil aplicación, debido a que su principal reactivo es el electrón, por lo que el manejo de equipos es mínimo, se emplean pocos compuestos químicos adicionales al electrolito matriz para acondicionar las soluciones (en la mayoría de los casos) reduciéndose gastos en cuanto a reactivos. Además, se pueden operar estos procesos a temperatura y presión ambiental, incluso a atmósfera abierta en situaciones específicas. de manera que los métodos electroquímicos se consideran recomendables para el tratamiento de soluciones de despojo.



Dentro de los inconvenientes que presentan los procesos electroquímicos son el costo de la energía eléctrica, que de acuerdo con la zona geográfica y al horario varían sus precios. Esto se puede atenuar si el sistema se diseña de manera que se obtengan altas eficiencias de electrodepósito con el menor tiempo posible, de modo que se minimice el consumo eléctrico.

Otro inconveniente es que los depósitos obtenidos vía electroquímica, en particular los depósitos obtenidos en medios acuosos es que muchas veces los depósitos pueden sufrir ‘estrés interno’, lo cual puede llevar al quebrantamiento del depósito, que puede llegar a la pérdida de éste. Estos problemas pueden resolverse con la adición de ciertos reactivos de acuerdo con el caso de estudio para estabilizar el depósito metálico generado. Otro motivo que puede causar estrés al depósito metálico es la reducción del oxígeno presente, ya sea en la solución o en la interfase solución-atmósfera circundante. Este estrés puede deberse a que el potencial aplicado para la reducción del metal es muy cercano (o pasa por) al de la reducción del oxígeno (reacción 8).



Una manera de enfrentar la reducción del oxígeno presente en los sistemas electroquímicos es burbujear nitrógeno a la solución del sistema para desplazar el oxígeno presente en la interfase solución-atmósfera circundante previo a la aplicación del estímulo eléctrico al sistema electrolítico.

Otra alternativa para evitar la reducción electroquímica de oxígeno es emplear sistemas electroquímicos que sean libres de oxígeno. Pudiendo enumerar entre estas alternativas a los solventes orgánicos (tolueno, queroseno, etc.), o sistemas “secos” por ejemplo acetonitrilo, es decir anhídros, para evitar la reducción a hidroxilos a partir de la presencia de moléculas de agua.

Para que la reducción de oxígeno en sistemas electroquímicos no interfiera en el estudio de las especies de interés en el sistema se propone el empleo de los LI como medios electroquímicos. En virtud de que algunos LI actúan como conductores iónicos que ofrecen



la posibilidad de un ambiente libre o muy reducido de oxígeno de manera que su presencia en el sistema no registre esta reacción y se evite el ‘estrés interno’ que puede generar la reducción de oxígeno

A continuación, se describirán los trabajos más relevantes para el presente estudio en cuanto a la recuperación de MGP y de Rh(III) mediante procesos electroquímicos en medios acuosos. Aunque también existen reportes que tratan sobre la recuperación electroquímica de MGP en medios de líquidos iónicos, estos se tratarán en mayor detalle en el capítulo tres, particularmente los que se enfoquen en la recuperación electroquímica de Rh (III).

Para la recuperación de MGP mediante electrodeposición los principales medios acuosos estudiados han sido en HCl y en HNO<sub>3</sub>, ya que es en estos medios se forman la mayoría de sus complejos solvatados y son los medios principales empleados en la industria de convertidores [8, 12,27]. Se ha reportado el electrodeposición de paladio en medio de HNO<sub>3</sub> utilizando un cátodo de acero inoxidable a un potencial de -0.1 V vs *Q RE Pd*, en donde se observa que la especie que principalmente se reduce a ese potencial específico es el complejo [Pd(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. La recuperación de paladio bajo este procedimiento presentó baja eficiencia de corriente, del 40%, debido a que se co-deposita Ag(I) y además se reducen los H<sup>+</sup> en el medio [33]. En otro estudio igualmente en HNO<sub>3</sub>, la adición de NaNO<sub>3</sub> permitió obtener eficiencias de corriente del 70%, ya que obtiene una meseta de corriente durante el proceso de reducción de paladio más amplia de de 0.35-0.5 V vs. SCE [31].

Se ha realizado también la comparación de depósitos de paladio provenientes de medios de HCl y HNO<sub>3</sub> sobre fibras de carbón, observándose que la reducción de iones hidrógeno se minimiza en presencia de HNO<sub>3</sub> y que en este mismo medio la redisolución de los depósitos de paladio es 6 veces más rápida que en el caso de HCl [32].

En cuanto a la recuperación de paladio en medio de cloruros, existe un reporte en donde la solución es tratada por lotes y este se recircula con un hidrociclón de modo que el paladio es electrodepositado a 3V, obteniéndose una completa remoción de paladio en forma de polvo negro sobre un cátodo cilíndrico de titanio. Al igual que en los casos anteriores, las

eficiencias de corriente son bajas (16%), debido a la presencia inevitable de la reacción de formación de hidrógeno [33].

Para el caso particular de recuperación de rodio mediante medios electroquímicos. Existen reportes en medio de cloruros y medio de sulfatos sobre electrodo de carbón vítreo [34, 35]. Mostrando que la reducción de rodio es reducido vía tres electrones pasando directamente de Rh (III) a Rh(0), con el inconveniente de desarrollarse la evolución de H<sub>2</sub> por tratarse de un medio acuoso, trayendo con ello fragilidad en el electrodepósito de rodio que se obtiene en estos medios.

También se ha encontrado reportes sobre la actividad electroquímica de rodio en medio de ácido perclórico sobre electrodo de oro policristalino. Mediante la técnica de voltametría cíclica se observa que el rodio muestra dos señales de reducción de rodio, indicando que el crecimiento de rodio se da en crecimiento bidimensional a la primera señal de reducción y en crecimiento tridimensional a la segunda señal de reducción [36,37].

Aunque la mayoría de los reportes sobre recuperación electroquímica de rodio son en medio acuoso, cada vez se encuentran más trabajos en medios no acuosos, como en medios orgánicos y otros en medio de líquido iónico. Se profundizará más en este tipo de reportes en el capítulo 3.

#### Justificación del estudio

Es necesario desarrollar procesos de recuperación de Rh(III) a partir de soluciones de desecho, debido que el precio de este metal está al alza continua en el mercado y siguen creciendo sus aplicaciones. Particularmente, es preciso desarrollar una metodología eficiente para la recuperación de rodio, ya que su uso va en continuo crecimiento. Además, son muy pocos los reportes enfocados a la recuperación de este ion metálico en particular.



## **HIPÓTESIS**

- 1) Es posible hacer realizar la recuperación de Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> mediante ELL con Cyphos IL 104.
- 2) Es posible realizar el electrodepósito a potencial constante a partir de fases de extracción de Cyphos IL 104 con Rh(III)
- 3) Es posible recuperar rodio mediante ELL y electrodepósito de efluentes industriales de la industria de convertidores catalíticos.

## **OBJETIVO GENERAL**

Realizar la recuperación de Rh(III) primeramente mediante extracción líquido-líquido con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y posteriormente obtener el electrodepósito de rodio, con la finalidad de proponer un proceso de recuperación en conjunto ELL-electroquímico para la recuperación de rodio

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1) Estudiar el proceso de ELL de Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> con Cyphos IL 104.
- 2) Determinar el comportamiento electroquímico del Cyphos IL 104 y Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O en varias condiciones particulares de trabajo.
- 3) Determinar el comportamiento electroquímico de Rh(III) en Cyphos IL 104.
- 4) Obtener el electrodepósito de rodio en Cyphos IL 104 a potencial constante.
- 5) Recuperar rodio mediante desextracción del rodio presente en las FLI de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.



6) Realizar la ELL de Rh(III) presente en una muestra real de efluentes de la industria de convertidores catalíticos con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

7) Determinar el comportamiento electroquímico del Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O proveniente de un efluente de la industria de convertidores catalíticos.

### Bibliografía:

- [1] Tseng, G., Sargent, G., & Meadows, J. (1988). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical-Technology, 3RD Edition - CD-ROM Version. Nature, 333(6174), 607-608. doi:10.1038/333607a0
- [2] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, p. 1012, 1980.
- [3] Rao, C. R. K., & Trivedi, D. C. (2005). Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. Coordination Chemistry Reviews, 249(5-6), 613-631. doi:10.1016/j.ccr.2004.08.015
- [4] Glaister, Bonnie J., & Mudd, Gavin M. (2010). The environmental costs of platinum-PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty? Minerals Engineering, 23(5), 438-450. doi:10.1016/j.mineng.2009.12.007
- [5] Wilburn, D.R., 2015. Global Exploration and Production Capacity for Platinum- Group Metals from 1995 through 2015.
- [6] Mpinga, C. N., Eksteen, J. J., Aldrich, C., & Dyer, L. (2015). Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review. Minerals Engineering, 78, 93-113. doi:10.1016/j.mineng.2015.04.015
- [7] Twigg, Martyn V. (2011). Catalytic control of emissions from cars. Catalysis Today, 163(1), 33-41. doi:10.1016/j.cattod.2010.12.044
- [8] Bailie, J., Hinde, P., & Houel, V. (2006). CAPoC7: The State of the Art in Automotive Pollution Control PLATINUM, PALLADIUM AND RHODIUM CATALYSTS FEATURE IN DEVELOPING TECHNOLOGIES. Platinum Metals Review, 50(4), 177-179. doi:10.1595/147106706x157744
- [9] Benson, M., Bennett, C. R., Harry, J. E., Patel, M. K., & Cross, M. (2000). The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems. Resources Conservation and Recycling, 31(1), 1-7. doi:10.1016/s0921-3449(00)00062-8
- [10] Datos proporcionados por la empresa Johnson Matthey de México, sucursal Querétaro. Fabricación de convertidores catalíticos para automóviles. Octubre 2008, Santiago de Querétaro, Qro.
- [11] <http://www.kitco.com/market/> (Consulta realizada el lunes 30 de julio de 2018).
- [12] Benguerel, E., Demopoulos, G. P., & Harris, G. B. (1996). Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions: A critical review. Hydrometallurgy, 40(1-2), 135-152. doi:10.1016/0304-386x(94)00086-i
- [13] Park, Kyung Ho, Mohapatra, Debasish, & Nam, Chul-Woo. (2007). Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272. Journal of Hazardous Materials, 148(1-2), 287-295. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.034

- [14] Kumar, J. R., Lee, H. I., Lee, J. Y., Kim, J. S., & Sohn, J. S. (2008). Comparison of liquid-liquid extraction studies on platinum(IV) from acidic solutions using bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid. *Separation and Purification Technology*, 63(1), 184-190. doi:10.1016/j.seppur.2008.04.014
- [15] T. Kakoi, M. Goto, F. Nakashio, 'Solvent extraction of palladium with bis(2,4,4, trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid', *Solvent Extraction. Ion Exc.*, 12(3), 541 (1994).
- [16] Vincent, Thierry, Guibal, Eric, & Chiarizia, Renato. (2007). Palladium recovery by reactive precipitation using a cyanex 301-based stable emulsion. *Separation Science and Technology*, 42(16), 3517-3536. doi:10.1080/01496390701626735
- [17] Mimura, H., Ohta, H., Akiba, K., Wakui, Y., & Onodera, Y. (2002). Uptake and recovery of platinum group metals ions by alginate microcapsules immobilizing cyanex 302 emulsions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 39(9), 1008-1012. doi:10.3327/jnst.39.1008
- [18] Mhaske, A. A., & Dhadke, P. M. (2001). Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene - a possible application to recovery from spent catalysts. *Hydrometallurgy*, 61(2), 143-150. doi:10.1016/s0304-386x(01)00152-9.
- [19] Truong, H. T., Lee, M. S., & Senanayake, G. (2018). Separation of Pt(IV), Rh(III) and Fe(III) in acid chloride leach solutions of glass scraps by solvent extraction with various extractants. *Hydrometallurgy*, 175, 232-239. doi:10.1016/j.hydromet.2017.12.005
- [20] Keskin, Seda, Kayrak-Talay, Defne, Akman, Ugur, & Hortacsu, Oener. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180. doi:10.1016/j.supflu.2007.05.013.
- [21] Renner, R. (2001). Ionic liquids: An industrial cleanup solution. *Environmental Science & Technology*, 35(19), 410A-413A. doi:10.1021/es012505a
- [22] Lee, Jin-Young, Kumar, J. Rajesh, Kim, Joon-Soo, Kim, Dong-Jin, & Yoon, Ho-Sung. (2009). Extraction and separation of Pt(IV)/Rh(III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(3), 359-364. doi:10.1016/j.jiec.2008.12.006
- [23] Cieszyńska, A., & Wisniewski, M. (2010). Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos (R) IL 101/toluene mixtures as novel extractant. *Separation and Purification Technology*, 73(2), 202-207. doi:10.1016/j.seppur.2010.04.001
- [24] Cieszyńska, A., & Wisniewski, M. (2011). Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants. *Separation and Purification Technology*, 80(2), 385-389. doi:10.1016/j.seppur.2011.05.025
- [25] Cieszyńska, A., & Wisniewski, M. (2012). Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos (R) IL 104. *Hydrometallurgy*, 113, 79-85. doi:10.1016/j.hydromet.2011.12.006
- [26] Zhang, C., Huang, K., Yu, P. H., & Liu, H. Z. (2013). Ionic liquid based three-liquid-phase partitioning and one-step separation of Pt (IV), Pd (II) and Rh (III). *Separation and Purification Technology*, 108, 166-173. doi:10.1016/j.seppur.2013.02.021.

- [27] Bernardis, F. L., Grant, R. A., & Sherrington, D. C. (2005). A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *Reactive & Functional Polymers*, 65(3), 205-217. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011
- [28] Campbell, D. O., & Buxton, S. R. US4290967-A.
- [29] J.C. Baltazar V., R. Fuentes Ramírez, S. Gutiérrez G., C. Ponce de León, M.G. García Jimenez, J. E. Terrazas-Rodríguez, M. Avila-Rodríguez, 'Selective separation of Rh (III) ions by electro dialysis in the presence of Nd (III) from solutions used to prepare catalytic converters', *Journal Applied Electrochemistry*.
- [30] Estudio electroquímico de la recuperación de paladio y rodio. Tesis de licenciatura de Osvaldo Villalobos Vélchez. Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato. Julio 2009.
- [31] Terrazas-Rodríguez, J. E., Gutierrez-Granados, S., Alatorre-Ordaz, M. A., de Leon, C. Ponce, & Walsh, F. C. (2011). A comparison of the electrochemical recovery of palladium using a parallel flat plate flow-by reactor and a rotating cylinder electrode reactor. *Electrochimica Acta*, 56(25), 9357-9363. doi:10.1016/j.electacta.2011.08.021
- [32] Rao, C. R. K., & Trivedi, D. C. (2005). Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(5-6), 613-631. doi:10.1016/j.ccr.2004.08.015
- [33] M. Y. Kirshin Y. A. Pokhitonov, 'Recovery of Pd from spent fuel: 1. Electrochemical recovery of palladium from nitric acid solutions', *Radiochemistry*, 47(4), 365 - 369 (2005).
- [34] Pletcher, D., & Urbina, R. I. (1997a). Electrodeposition of rhodium .1. Chloride solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 421(1-2), 137-144. doi:10.1016/S0022-0728(96)04844-9
- [35] Pletcher, D., & Urbina, R. I. (1997b). Electrodeposition of rhodium .2. Sulfate solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 421(1-2), 145-151. doi:10.1016/S0022-0728(96)04845-0
- [36] Arbib, M., Zhang, B., Lazarov, V., Stoychev, D., Milchev, A., & Buess-Herman, C. (2001). Electrochemical nucleation and growth of rhodium on gold substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 510(1-2), 67-77. doi:10.1016/S0022-0728(01)00545-9
- [37] Li, Y. Y., Diao, P., Jin, T., Sun, J., & Xu, D. (2012). Shape-controlled electrodeposition of standing Rh nanoplates on indium tin oxide substrates and their electrocatalytic activity toward formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 83, 146-154. doi:10.1016/j.electacta.2012.07.112



# CAPÍTULO 2

## Extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104

### 2.1 Introducción

En el presente capítulo se describirán las propiedades químicas de los líquidos iónicos, particularmente las propiedades de los LI de base de catión fosfonio y anión fosfinato, clasificación a la cual pertenece trihexil(tetradecil)fosfonio bis (2,4,4-trimetilpentil)fosfinato (Cyphos IL 104). Además de una revisión a los reportes experimentales que se han desarrollado en esta área en particular. Así mismo, también se describirá el mecanismo por el cual Cyphos IL 104 actúa en la extracción de iones metálicos.

Por otro lado, se describirá como es el comportamiento químico del Rh(III) en el medio de cloruros. Los complejos químicos que se forman entre las especies Rh-Cl y H<sub>2</sub>O y cómo se da el proceso de extracción de esta especie metálica con Cyphos IL 104.

Una vez citada la literatura respecto a la extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104 se presentarán los resultados obtenidos en este trabajo de investigación en cuanto a la ELL de Rh(III) con el LI de estudio.

#### 2.1.1 Propiedades de los líquidos iónicos

Debido a que los LI están conformados por cationes y aniones asimétricos y voluminosos, éstos poseen propiedades fisicoquímicas particulares que dan posibilidad de desarrollar diversas aplicaciones en las cuales los disolventes orgánicos se ven limitados o no son aplicables. Dentro de las propiedades de los LI se pueden enumerar en general las siguientes [1]:



- Poseen alta polaridad
- Capacidad de coordinar iones voluminosos
- Son aptos para actuar como disolventes de muchos materiales orgánicos, inorgánicos y organometálicos, como sales, grasas, proteínas, tensoactivos, polisacáridos, por mencionar algunos compuestos.
- Presentan presión de vapor muy baja, por lo cual no se evaporan a temperatura ambiente.
- Son químicamente estables hasta los 300°C.
- Poseen alta viscosidad al compararse con otros solventes orgánicos.
- La mayoría de los LI, conservan el estado líquido hasta los 200°C, esto permite tener un rango de control cinético muy ancho.
- Presentan una alta conductividad térmica.
- Son electroactivos en una amplia ventana de potencial para estudios electroquímicos
- Los líquidos iónicos son inmiscibles en numerosos disolventes orgánicos no convencionales.
- Las propiedades de los líquidos iónicos pueden ajustarse a una aplicación puntual mediante la variación de los cationes o de los aniones estructurales del líquido iónico.
- Son considerados disolventes verdes, puesto que los líquidos iónicos no son explosivos, no son volátiles y tienen la posibilidad de ser reutilizados en varias ocasiones.

Las características descritas de los líquidos iónicos proporcionan una alternativa polar para crear sistemas de dos fases, lo cual es muy útil en sistemas de extracción líquido-líquido (ELL). Ahora bien, las propiedades de los LI pueden variar drásticamente, aun teniendo el mismo catión base, pero con diferentes aniones.

Por ejemplo, el butilmetilimidazolio hexafluorofosfato [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] es inmisible en agua, mientras que el butilmetilimidazolio tetrafluoroborato [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] es soluble en agua [2]. Por lo que es posible clasificar en familias a los LI de acuerdo con el catión base



que los conforman. Una de estas familias son los LI de catión base de fosfonio, las propiedades de estos LI se describirán en el apartado siguiente.

### 2.1.2 Líquidos iónicos de base catión fosfonio

Los LI de esta familia en particular presentan la propiedad de ser muy estables en comparación con sus contrapartes provenientes de la familia de los LI de base de nitrógeno como los imidazolios. Otra característica de estos LI es que la hidrofobicidad propia del catión es elevada y no se requiere de un anión hidrófobo, ni perfluorado para producir LI inmiscibles en agua. Por lo que el uso de aniones pequeños y ambientalmente benignos como el haluro o la dicianamida son suficientes para obtener un líquido iónico hidrofóbico. Conjuntamente, estos aniones actúan como agentes complejantes de iones del MGP, esperándose que realicen extracciones eficientes de los metales pertenecientes a este grupo en particular [3,4].

En base a lo anterior, los LI de esta familia pueden extraer con eficiencia iones metálicos con estados de oxidación (II), (III) y (IV) volviéndolos aptos para la extracción de elementos del MGP, así como tierras raras [1,10]. Existen reportes de extracción MGP con cloruro de trihexiltetradecilfosfonio ( $[P_{66614}][Cl]$ ), de nombre comercial Cyphos IL 101 [1,3-6, 8], también con bromuro de trihexiltetradecilfosfonio, ( $[P_{66614}][Br]$ ) Cyphos IL 102 [3, 9] y con dicianamida de trihexiltetradecilfosfonio ( $[P_{66614}][DCA]$ ) Cyphos IL 105 [3].

Particularmente en los trabajos Svecova y col. [3] se compara la habilidad de Cyphos IL 101 y Cyphos IL 102 concentrados para extraer y separar selectivamente Pd(II) de Rh(III) en un medio de HCl en un amplio rango de concentraciones. Se ha encontrado que la mayor separación entre estos dos iones metálicos ocurre con el LI Cyphos IL 102 en un medio acuoso de 6 a 8 mol dm<sup>-3</sup> de HCl. Mientras que en el trabajo de Nguyen y col. [8] utiliza Cyphos IL 101 diluido en xileno para realizar la extracción Pd(II) sobre Pt(IV) en HCl. En este estudio se lograron buenos resultados en la extracción de ambos iones metálicos y desextracción selectiva de Pd(II) con 0.01 mol dm<sup>-3</sup> tiourea ácida y de Pt(IV) con 0.1 mol dm<sup>-3</sup> de NaSCN. También hay reportes del uso del trihexil(tetradecil)fosfonio bis.2,4,4-

trimetilpentilfosfinato ( $[P_{66614}][iOc)_2PO_2]$ ) Cyphos IL 104 como agente de extracción de PGM. Este líquido iónico es de interés particular para nuestro estudio en la extracción de rodio, estos trabajos se describirán a continuación con más detalle.

### 2.1.3 Líquidos iónicos de base catión fosfonio, Cyphos IL 104 y su aplicación en extracción líquido-líquido de Rh(III) y MGP

El trihexil(tetradecil)fosfonio bis-2,4,4-trimetilpentilfosfinato  $[P_{66614}][iOc)_2PO_2]$  (figura 2.1) está conformado por un catión fosfonio y un anión fosfinato, por lo que actúa como un agente bifuncional. Es decir, tanto su parte catiónica, como su parte aniónica puede participar en el proceso de extracción de un ion metálico en particular, dependiendo de las condiciones de extracción. Al igual que otros LI de base catión fosfonio, Cyphos IL 104 presenta buenas propiedades de extracción de Rh(III).

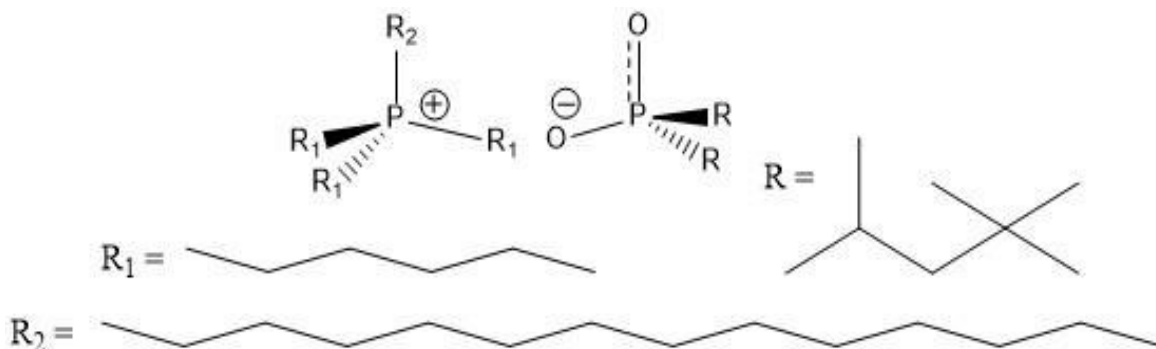


Figura 2.1. Estructura química del trihexil (tetradecil fosfonio bis-2,4,4-trimetilpentil fosfinato  $[P_{66614}][iOc)_2PO_2]$ . Cyphos IL 104

Se han desarrollado extensos trabajos extracción de MGP con líquidos iónicos de catión fosfonio. Particularmente en la recuperación de Pd(II). Si bien Rh(III) también es extraído por esta familia de LI, su estudio ha sido relegado, pues este ión metálico en particular se extrae en menor proporción que Pd(II) al presentarse Rh(III) en conjunto como un ión metálico secundario en los efluentes que han sido estudiados.



En estos reportes, se encuentran los trabajos de Cieszynska y col. [5,6,10,11]. Donde realizan la extracción de Pd(II) eficiencia que va del 96 y 52 % que se relaciona directamente con la concentración de HCl de la fase acuosa con Cyphos IL 101. Mientras que el líquido iónico Cyphos IL 104 mostró una rápida cinética de extracción de Pd(II), con un máximo de extracción a los 5 minutos de tiempo de contacto [10]. En cuanto a la des-extracción del ion metálico se realizó con  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$ , recuperando el LI para poder emplearse hasta 5 veces en este proceso de ELL. En otro trabajo de Cieszynska [6] compara el proceso de extracción selectivo de Pd(II) en un medio de HCl, en el cual están presentes otros iones metálicos con el mismo estado de oxidación, además de otros iones MGP como Ni(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III), Rh(III), Ru(III) y Pt(IV). Como se busca un extractante selectivo Pd(II) sobre otros iones metálicos y de rápido actuar se compara el proceso de extracción de Cyphos IL 104 con el de Cyphos IL 101, ya que este LI fue previamente estudiado muestra selectividad y rapidez en la extracción de Pd(II) [5]. Estos dos LI difieren en la estructura de su anión, por lo que se espera haya diferencia en los resultados de extracción.

Los resultados de ELL de Cieszynska [6, 10, 11] muestran que efectivamente Cyphos IL 104 diluido en tolueno es selectivo a la extracción de Pd(II) en HCl sobre los otros iones presentes en el medio, teniendo máximos de extracción del 99% cuando la concentración de HCl es de  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  y de  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  en el medio acuoso (figura 2.2). El proceso de des-extracción de Pd(II) se realizó como ya se describió anteriormente.

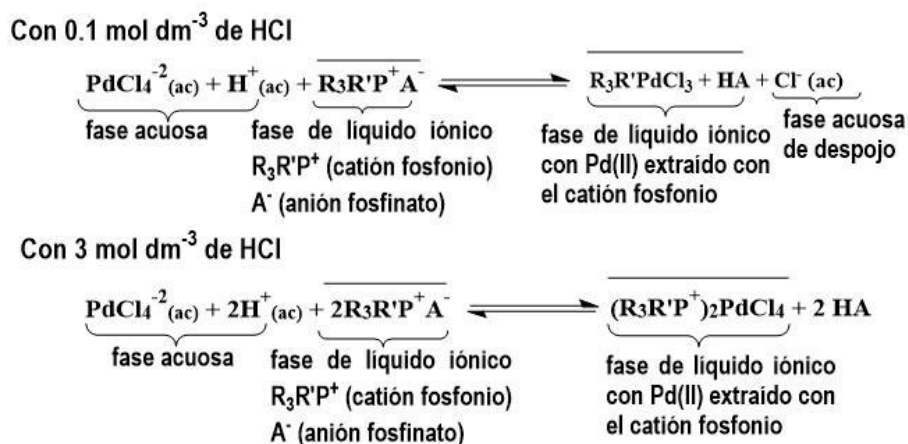


Figura 2.2. Extracción de Pd(II) en HCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  y en  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl [6,10,11]



En cuanto a la extracción del resto de iones metálicos presentes en solución como Rh(III) y Pt(IV) se observó que son co-extraídos en mínima proporción comparado con la extracción de Pd(II) por Cyphos IL 104 diluido en tolueno, haciendo que varíe el porcentaje de eficiencia de extracción de Pd(II) de acuerdo con la cantidad de otros iones metálicos presentes. Como la cantidad de Rh(III) que se co-extrae con Cyphos IL 104 es mínima, siendo menor al 10 % cuando la fase acuosa inicial tiene una concentración de  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl y de 5.4 % a  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl.

En base a que los resultados de extracción de Rh(III) son mínimos en cuando está en conjunto con Pd(II) y debido a que los estudios con Cyphos IL 104 se han enfocado en la extracción de Pd(II), es necesario el estudio exclusivo de la extracción Rh (III) de Cyphos IL 104 como agente extractor. Un reporte reciente (del 2017) de Rzelewsk y col. [11], se enfoca en el uso del cloruro de tributil(tetradecil)fosfonio (Cyphos IL 167) como agente extractor selectivo de Ru(III) en presencia de Rh(III) utilizando al Cyphos IL 104 como parámetro de referencia de agente extractor. En virtud de que este grupo de trabajo ya se había realizado la extracción de Pd(II) con Cyphos IL 104. En dicho trabajo, reportan que no se observan resultados favorables en cuanto a la extracción de Rh(III), debido a que tanto Cyphos IL 167, como Cyphos IL 104 tienen preferencia a extraer Ru(III) sobre Rh(III).

Como Cyphos IL 104 guarda una relación de semejanza con la mezcla resultante entre Cyphos IL 101 (la parte catiónica) y el extractante Cyanex 272 (la parte aniónica) en los resultados provenientes de proceso de extracción con Cyphos IL 101 pueden ser empleados como guía referente a los resultados a la extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104 en medio de HCl. A continuación, se describirá más sobre la naturaleza del Cyphos IL 101, los trabajos que hay respecto a este LI en particular, así como las reacciones que involucran su desempeño como extractor de iones metálicos.



### 2.1.4 Líquidos iónicos de base catión fosfonio, Cyphos IL 101 y su aplicación en extracción líquido-líquido de Rh(III) y MGP

El líquido iónico cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio (estructura en la figura 2.3), Cyphos IL 101 como nombre comercial, está conformado por un anión cloruro y un catión fosfonio (presenta dos cadenas alifáticas como sustituyentes), dicha conformación le permite asociarse a varios aniones y compuestos orgánicos, además de que presenta las propiedades físicas de ser inmiscible en agua y ser menos denso que está (Anexo 2). Por lo cual se ha utilizado este líquido iónico en la recuperación de metales mediante distintas metodologías, entre ellas la extracción líquido-líquido [12, 13].

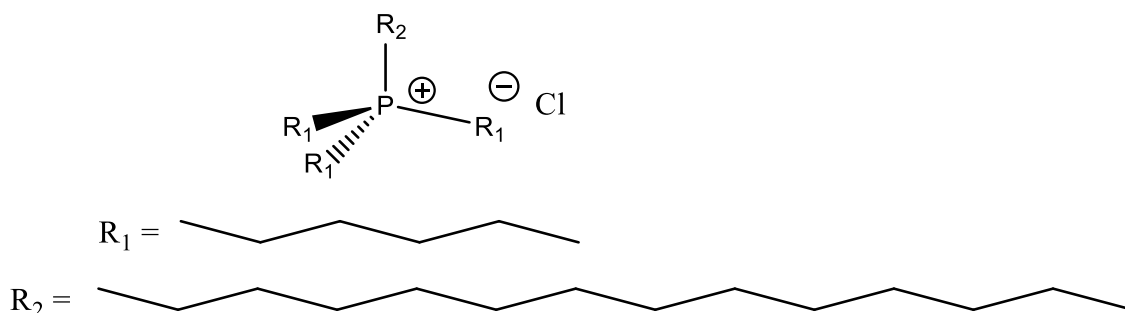


Figura 2.3. Estructura química del cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio  
[P<sub>66614</sub>][Cl], Cyphos IL 101

En la literatura se encuentran reportes del uso de Cyphos IL 101 en la extracción de diversos iones metálicos mediante ELL y diversas metodologías. En estos iones metálicos se pueden citar a Fe(II) y Fe(III) [12], Zn(II) [12], Bi(III) [7], Au(III) [15], Hg(II) [14], Cd(II) [16], obteniendo buenos resultados en las eficiencias de extracción de los metales estudiados de acuerdo al intercambio iónico que realiza este líquido iónico en particular.

En el caso de la extracción de Pd(II) en conjunto con Rh(III) con LI de base catión fosfonio hay reportes de extracción con este LI en particular. En el trabajo de Nguyen col. [8] se utiliza un medio acuoso compuesto por Rh(III), Pd(II) y Pt(IV) como agente extractor Cyphos IL 101 diluido en xileno. En este estudio Cyphos IL 101 extrae selectivamente a Pd(II) y Pt(IV) y deja en la solución acuosa de despojo a Rh(III). Posteriormente en la desextracción son separados Pd(II) de Pt(IV), obteniendo excelentes resultados en el porcentaje



de iones metálicos recuperados. Por otra parte, en el reporte de Cieszynska [5] se realiza la ELL de Pd(II) presente en HCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  con Cyphos IL 101 disuelto en tolueno, encontrando un porcentaje de extracción de Pd(II) del 95%, con un tiempo de contacto de 30 minutos y des-extrayendo con  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ , regenerando la fase de extracción pudiendo reutilizarse hasta 5 veces, repercutiendo favorablemente esto en cuestiones económicas y ambiental.

Como el Cyphos IL 104 tiene una contraparte aniónica, que proviene del agente extractante Cyanex 272, compuesto por un anión fosfinato, se procederá ahora a describir las características de esta familia en particular, además de los trabajos realizados con este agente extractante en iones metálicos del grupo del platino.

#### 2.1.5 Compuestos orgánicos de anión fosfinato y su aplicación en extracción líquido-líquido de Rh(III)

Los compuestos organofosforados, particularmente los de la familia comercial Cyanex son usados como agentes extractantes, ya que sus propiedades varían de acuerdo con su estructura y actúan de dos maneras diferentes en cuanto al proceso de extracción [17]:

- 1) Como agente quelante
- 2) Como agente extractante

Dentro de los compuestos organofosforados reportados se han utilizado en la extracción de Rh(III) y MGP se puede citar al bi(2,4,4-trimetil pentil) ditiofosfínico) de nombre comercial Cyanex 301 [19,20], al bi (2,4,4-trimetil pentil) monotiofosfínico) Cyanex 302 [19,21], y al óxido de trioctilfosfina Cyanex 921 [22].

En estos trabajos particularmente Mhaske y col. [22] se centran en la extracción de Rh(III), Pd(II) y Pt(IV) de soluciones provenientes de convertidores catalíticos de 2 a 10





$\text{mol dm}^{-3}$  de HCl con Cyanex 921 ® diluido en tolueno, observándose un porcentaje de extracción para cada metal por separado del 98%.

Particularmente, el compuesto Cyanex 272 (figura 2.4) fue desarrollado inicialmente como agente extractor para la separación de Co(II), de Ni(II) durante el proceso de refinación de cobalto, ya que la concentración de éste es mucho menor a la que se usa cuando en el proceso de refinación se usa ácido fosfórico o ácido fosfónico como agentes extractantes [18].

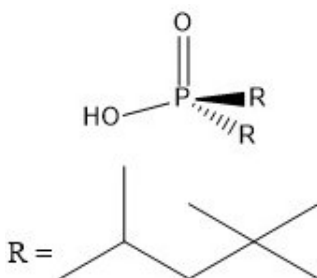


Figura 2.4. Estructura química del ácido bis (2,4,4) trimetil pentil fosfínico,  
Cyanex 272

Si bien hasta el momento no se han encontrado trabajos publicados sobre el uso de Cyanex 272 en la extracción de Rh(III), al analizar cómo actúa sobre otros iones metálicos puede ayudar a comprender como interactúa la parte del anión fosfinato que tiene en común con Cyphos IL 104 en cuanto a los procesos de extracción que este LI efectúa.

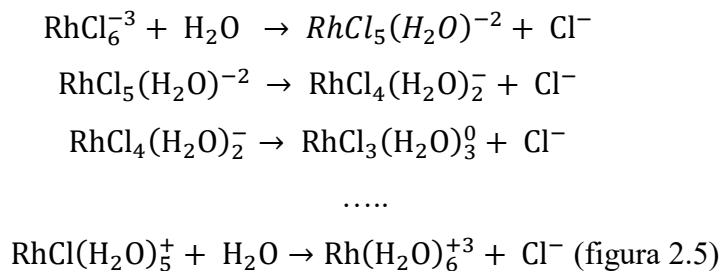
Ahora que se han citado varios estudios sobre la recuperación de rodio, si bien no se han encontrado muchos trabajos puntuales a la extracción de Rh(III) son útiles para comprender como puede ser el proceso de extracción de este ion metálico en particular. En el afán de entender el comportamiento de Rh(III) durante un proceso de ELL es necesario revisar cual es comportamiento de rodio en medio de cloruros, observar que complejos se forman entre Rh-Cl y agua para determinar cuáles son las condiciones óptimas para poder extraerlo con Cyphos IL 104.



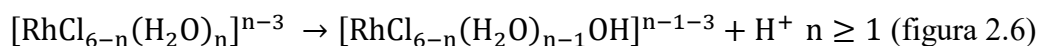
## 2.1.6 Rh(III) en medio de cloruros

El comportamiento químico del Rh(III) en medio acuoso ha sido estudiado por varios autores, en particular en medio de cloruros [24,25], mostrando que el comportamiento del rodio es complejo y depende de las condiciones del medio, tales como pH y concentración de cloruros.

Los dos principales estados de oxidación de rodio en solución acuosa son +3 y +1, aunque usualmente domina el estado de oxidación +3 en el medio de cloruros. Rh(III) forma complejos octaédricos con aniones como haluros o ligandos que contengan oxígeno [24]. Las variedades de complejos de rodio en medio acuoso de cloruros pueden empezar a enunciarse a partir del hexacloro rodato ( $\text{RhCl}_6^{-3}$ ) y posteriormente sustituyendo moléculas de agua por iones cloruros en la esfera de coordinación del rodio, ejemplificándose esto en la serie de reacciones que se muestran en la figura 2.2 [25].



Las especies que van desde  $\text{RhCl}_6^{-3}$  hasta  $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$  están presentes en solución acuosa, dependiendo en gran medida a las condiciones del medio, como son concentración de cloruros, pH, tiempo de preparación de la solución y en menor medida la temperatura. Por lo que se puede asegurar que el comportamiento en general del rodio en medio acuoso de cloruros es el siguiente (figura 2.6):





El  $\text{RhCl}_6^{3-}$  es tanto cinética, como termodinámicamente inestable, por lo que es susceptible a la sustitución lenta y progresiva de ligandos de agua [25]. A altas concentraciones de cloruro, las especies más sustituidas con  $\text{Cl}^-$  serán las predominantes a las que contienen moléculas de agua, mientras que a medida que la concentración de  $\text{Cl}^-$  disminuye la sustitución de moléculas de agua ocurre en mayor medida. Para ilustrar la abundancia relativa de los complejos acua-cloro-rodio se muestra el diagrama de distribución de especies de Rh(III) (figura 2.5). En donde se observa que a concentraciones mayores de  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl la especie dominante es  $\text{RhCl}_6^{3-}$ , mientras que a menores concentraciones de HCl empiezan a ser sustituidos las moléculas de cloruros por moléculas de agua en la esfera de coordinación octaédrica del Rh(III).

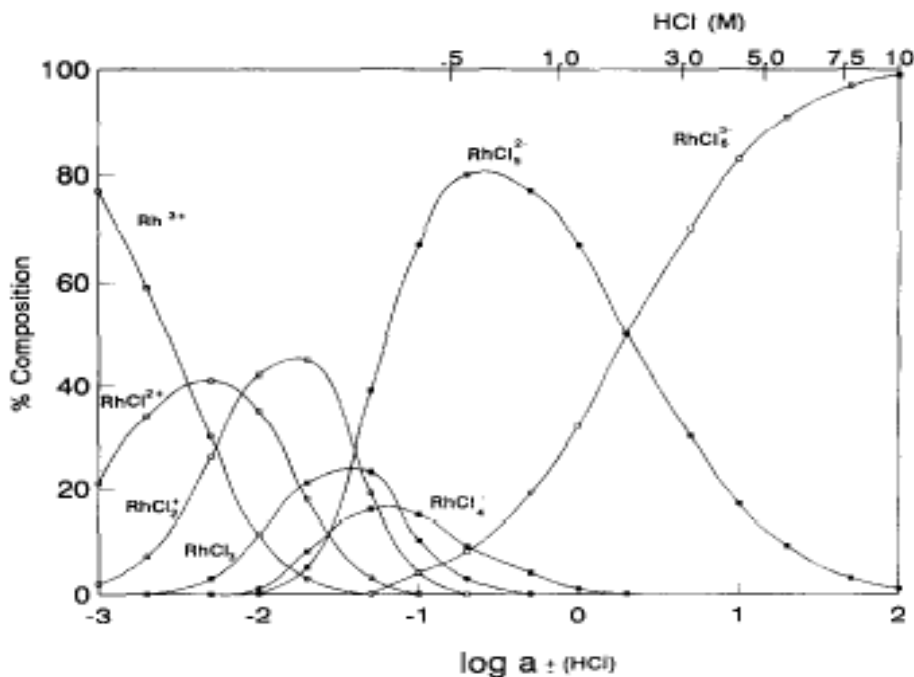


Figura 2.5. Diagrama de distribución de especies de Rh (III) en HCl a 25°C [25].

Este tipo de diagrama se basa en las constantes de estabilidad de cada una de las especies involucradas y la concentración de rodio presente (ecuación 2.1) [25]

$$[\text{Rh}]_{\text{tot}} = [\text{Rh}^{+3}] + \beta_1[\text{Rh}^{+3}][\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Rh}^{+3}][\text{Cl}^-]^2 + \dots + \beta_6[\text{Rh}^{+3}][\text{Cl}^-]^6$$

(Ecuación 2.1)



La ecuación 2.1 contempla los siguientes datos de estabilidad para la formación de clorocomplejos de Rh(III) [25]:

Temperatura: 298 K

Fuerza iónica: 1.0 mol dm<sup>-3</sup> de HCl

Constantes de formación sucesiva:  $K_1 = 10^{2.62}$ ,  $K_2 = 10^{2.09}$ ,  $K_3 = 10^{1.38}$ ,  $K_4 = 10^{1.16}$ ,  $K_5 = 10^{1.6}$ ,  $K_6 = 10^{-0.32}$

Constantes de formación global:  $\beta_1 = 10^{2.62}$ ,  $\beta_2 = 10^{4.71}$ ,  $\beta_3 = 10^{6.09}$ ,  $\beta_4 = 10^{7.25}$ ,  $\beta_5 = 10^{8.85}$ ,  $\beta_6 = 10^{8.53}$ . [25].

Cabe mencionar que la constante de formación sucesiva se expresa en términos de las actividades químicas, y estas no dependen de la concentración [25].

Ya se ha citado la bibliografía necesaria para sentar las bases para la presentación de los resultados que se obtuvieron en este trabajo de investigación, los cuales se expondrán a continuación.

## 2.2 Metodología de trabajo

### 2.2.1 Preparación de las fases acuosas (FA) de extracción

A partir de un estándar de rodio para absorción atómica (de Fluka) con una concentración de 1000 mg dm<sup>-3</sup> en 0.1 mol dm<sup>-3</sup> de HCl se prepararon dos series de soluciones de rodio como fases acuosas de extracción.

La primera serie consta de las fases acuosas de Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> que se prepararon con concentraciones de 10 - 800 mg dm<sup>-3</sup>, la fase de 1000 mg dm<sup>-3</sup> se utiliza directamente del estándar de Rh(III).

En la segunda serie de extracción se mantienen las siguientes relaciones entre la fase orgánica y acuosa 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, manteniéndose constante la fase orgánica. Mientras que



la fase acuosa fue la que estuvo cambiando de modo que se alcanzaran concentraciones de 2000, 4000, 8000 mg dm<sup>-3</sup> de Rh(III) presente en relación con la cantidad de fase de líquido iónico presente.

### 2.2.2 Preparación de la fase de líquido iónico (FLI) Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Los valores que presenta Cyphos IL 104, tanto de viscosidad, como de conductividad (Anexo 2) constituyen un desafío para utilizar este líquido iónico para emplearlo en procesos de extracción líquido-líquido y como un soporte electrolítico eficiente a temperatura ambiental (25°C). Sin embargo, el cambio significativo que sufre este LI en sus propiedades físicas cuando éste interacciona con agua al retenerla dentro de su estructura (hasta un 20% de agua en peso dentro de su estructura, a pesar de ser hidrófobo), da pie a desarrollar una fase ‘hidratada’ de líquido iónico que se nombró Cyphos IL104|H<sub>2</sub>O (Cyphos IL 104 pre-equilibrado con agua). Para llevar a cabo la preparación de dicha fase, se puso en contacto volúmenes iguales de agua desionizada y Cyphos IL 104 comercial sin purificar en agitación magnética y a calentamiento constante hasta 40°C por treinta minutos. La fase de líquido iónico resultante, Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O fue retirada del agua desionizada mediante un embudo de separación, y ésta es usada para la extracción de Rh(III).

### 2.2.3 Sistema de extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Para la primera serie de extracción las soluciones que se prepararon soluciones de Rh(III) en HCl 0.1 (de 10 a 1000 mg dm<sup>-3</sup>) se mezclaron con una fase de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O en relación 1:1 de volumen en frascos de vidrio y se colocan sobre un agitador mecánico de ping pong (Eberbach modelo 6000) a 90 rpm durante treinta minutos. La fase de líquido iónico cargada con Rh(III) extraído es separada de la fase acuosa de extracción mediante un embudo de separación.



Para la segunda serie de extracciones la relación entre la FLI y FA fue 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, manteniéndose constante la FLI. Por lo que la fase acuosa estuvo cambiando de modo que se alcanzaran concentraciones de 2000, 4000, 8000 mg dm<sup>-3</sup> de Rh(III) en relación con la cantidad de Cyphos 104|H<sub>2</sub>O.

#### 2.2.4 Control analítico de Rh(III)

Se registra la presencia y migración del Rh(III) a la fase orgánica mediante el análisis de las fases acuosas resultantes del proceso de ELL con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, a las diferentes concentraciones de estudio. Cada fase acuosa resultante es analizada por espectroscopía de absorción atómica (AAAnalyst 200) para cuantificar la concentración restante de Rh(III), mientras que las fases orgánicas son reservadas para el estudio electroquímico. Para la determinación del Rh(III) se utilizó en el equipo de absorción atómica (AA) una longitud de onda de 343.5 nm, construyendo una curva de calibración de acuerdo a la ley Beer con un intervalo lineal de 0 hasta 20 mg dm<sup>-3</sup> construyendo una curva de calibración, con estándares de 3 a 20 mg dm<sup>-3</sup> a partir de la solución patrón estándar de 1000 mg dm<sup>-3</sup>. A todas las muestras les se les adicionó Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% antes de que se midieran en AA para eliminar interferencias químicas. La metodología del proceso de ELL de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y la cuantificación del ion metálico de interés puede representarse de la figura 2.6.

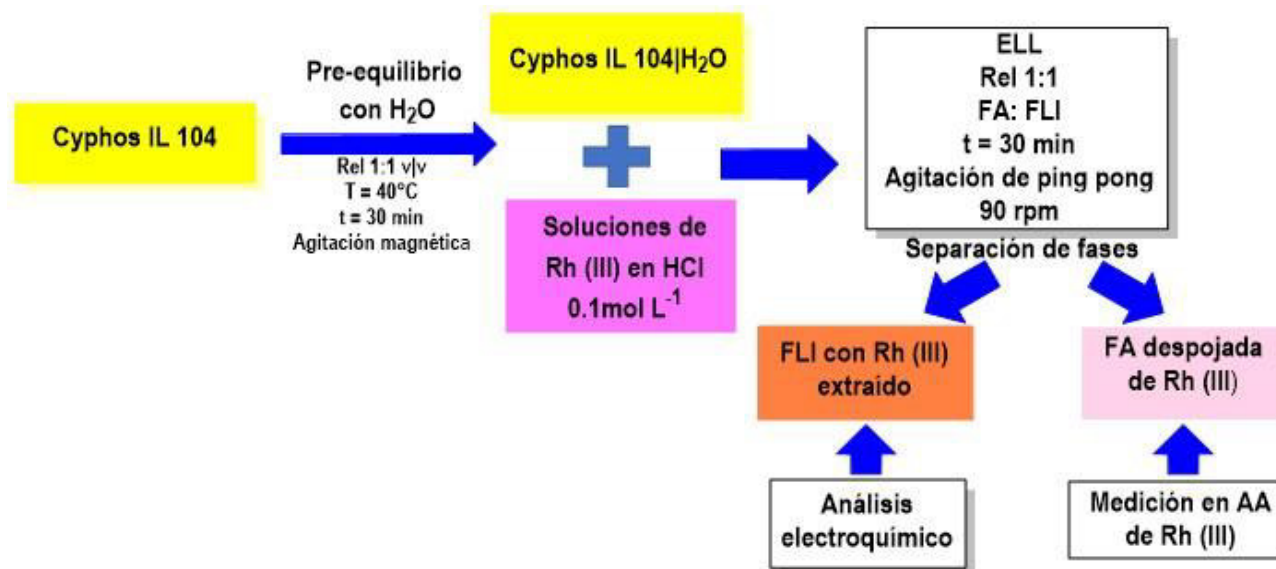


Figura 2.6. Esquema general de la extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O



## 2.3 Resultados y discusión

### 2.3.1 Formación de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Al separar la FLI resultante de pre-equilibrar Cyphos IL 104 con agua, se observa que cambia visualmente la apariencia física de la FLI resultante (figura 2.7) y con sus propiedades físicas (tabla 2.1). Con el pre-equilibrio, la fase de líquido iónico pre-equilibrada que se obtiene se denomina Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Esta fase cambia en sus propiedades físicas drásticamente, tanto su valor de viscosidad, como de conductividad, disminuyendo la viscosidad de la FLI hasta 137.52 cP (centiPoise) y la conductividad aumenta hasta el valor de 133.9  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Por lo que la formación de la fase Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, da la pauta a utilizar este LI en sistemas, tanto de ELL como en electroquímicos sin necesidad de emplear temperaturas mayores a la ambiental (25°C).

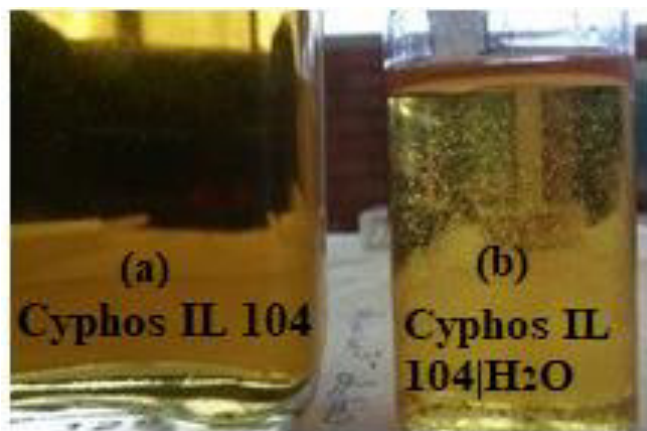


Figura 2.7. Fases de líquido iónico de estudio. (a) Cyphos IL 104 comercial sin purificar, (b) Cyphos IL 104 pre-equilibrado con agua

Las propiedades particulares de la fase Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, así como de Cyphos IL 104 se describe en tabla 2.1. En esta tabla se presentan dos temperaturas, debido a que la conductividad y viscosidad tienen una relación determinada por la temperatura, el análisis de estas propiedades a estas dos temperaturas nos será de utilidad cuando se hagan las mediciones electroquímicas a la FLI. La incorporación de agua a la fase de Cyphos IL 104 contribuye a disminuir el valor de viscosidad que este LI posee a temperatura ambiente. Por



lo que es necesario determinar la cantidad de agua que el Cyphos IL 104 es capaz de retener durante el proceso de pre-equilibrio. Para ello, fue determinado el porcentaje en agua en peso presente dentro del LI mediante la técnica de titulación de Karl-Fisher.

**Tabla 2.1 Mediciones experimentales de propiedades físicas de Cyphos IL 104 y Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O**

Fase	Temperatura °C	Viscosidad cP	Conductividad μS cm <sup>-1</sup>	Contenido de agua % en peso	Contenido en agua mg dm <sup>-3</sup>
<b>Cyphos IL 104</b> (sin purificar, atmósfera abierta)	25	806*	8.66	6.0	600
	40	316.70	45.55	--	---
<b>Cyphos IL 104 H<sub>2</sub>O</b> (pre equilibrado, sin purificar, atmósfera abierta)	25	137.52	133.9	13	1 300
	40	74.32	462.0	13	1 300

\* valor no fue posible medirlo experimentalmente, se presenta el valor reportado por el fabricante.

-- no se midió experimentalmente.

### 2.3.2. Determinación de la concentración de Cyphos IL 104 para la extracción de Rh(III)

Para realizar la extracción efectiva de Rh(III) primeramente se determinó la concentración de líquido iónico extractante adecuada para realizar la mayor cantidad de transferencia de Rh(III) de la fase acuosa a la fase de líquido iónico. En la figura 2.8 se observa como aumenta la eficiencia de extracción de Rh(III) en función de la concentración de Cyphos IL 104, determinando la máxima eficiencia de extracción del líquido iónico cuando este se encuentra en su mayor concentración, la cual es de 1.04 mol dm<sup>-3</sup>, cuando el Cyphos IL 104 se encuentra sin diluir. La eficiencia de extracción de Cyphos IL 104 se estudió a dos concentraciones de fase acuosa de HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> y 0.5 mol dm<sup>-3</sup>. En donde se observa que la eficiencia de extracción también es mayor cuando la concentración de HCl es de 0.1 mol dm<sup>-3</sup>.



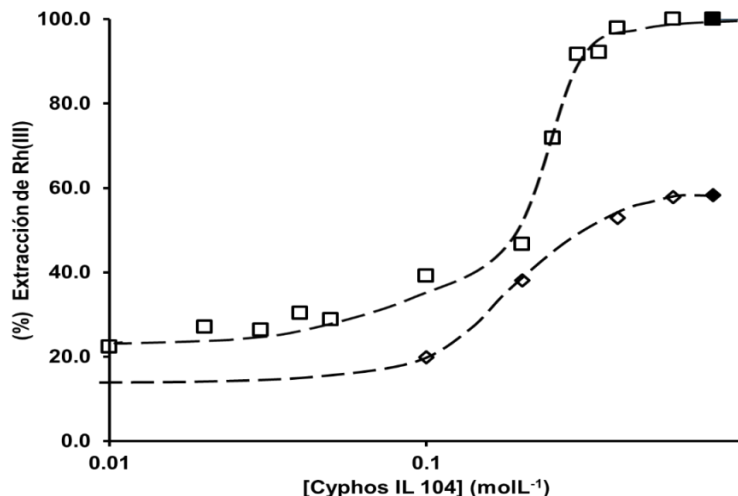


Figura 2.8. Porcentaje de extracción de Rh(III) en función de la concentración del Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O diluido en queroseno con 10%v/v 1-decanol. Fase acuosa: Rh(III) 10 mg dm<sup>-3</sup> en HCl (□) 0.1 y (◇) 0.5 mol dm<sup>-3</sup> V<sub>FA</sub>=V<sub>FO</sub>. t<sub>agitación</sub>=60 min.

### 2.3.3 Determinación de la concentración de HCl para la extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Cuando se realizó la extracción de Rh(III) variando la concentración del extractante, también se observó que la extracción de Rh(III) en varía conforme la concentración de HCl en fase acuosa. Por lo que se exploró la influencia de la extracción de Rh(III) en función del cambio de concentración del HCl. Conforme se aumenta la concentración de HCl se observa que la mayor eficiencia de extracción de Rh(III) se obtiene cuando la concentración del HCl es de 0.1 mol dm<sup>-3</sup>. Seguido por un segundo pico de eficiencia de extracción de HCl a 2 mol dm<sup>-3</sup> (figura 2.9). La extracción de Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> es efectuada mediante la parte aniónica (anión alquilofosfinato) del Cyphos IL 104, de modo que la extracción de Rh(III) se da mediante un intercambio iónico entre las fases de extracción. Mientras que la extracción de Rh(III) a 2 mol dm<sup>-3</sup> de HCl se da por la parte catiónica (catión fosfonio) del Cyphos IL 104, siendo de menor eficiencia de extracción que la que se efectúa con el anión alquilofosfinato.

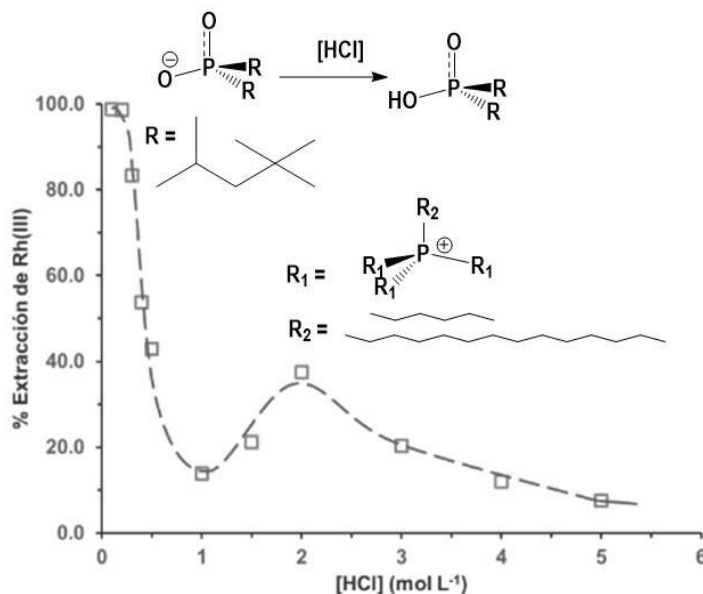


Figura 2.9. Porcentaje de la extracción de Rh(III) en función de la concentración del HCl con Cyphos IL 104

#### 2.3.4 Determinación del tiempo de equilibrio

Se determinó la eficiencia de extracción de Rh(III) en función del tiempo de equilibrio entre la fase acuosa y la fase de LI extractante. En la figura 2.10 se observa que la extracción llega a un máximo de extracción de casi el 100% a los treinta minutos de equilibrio, manteniéndose constante al paso del tiempo, por lo que se empleará en experimentos posteriores este tiempo.

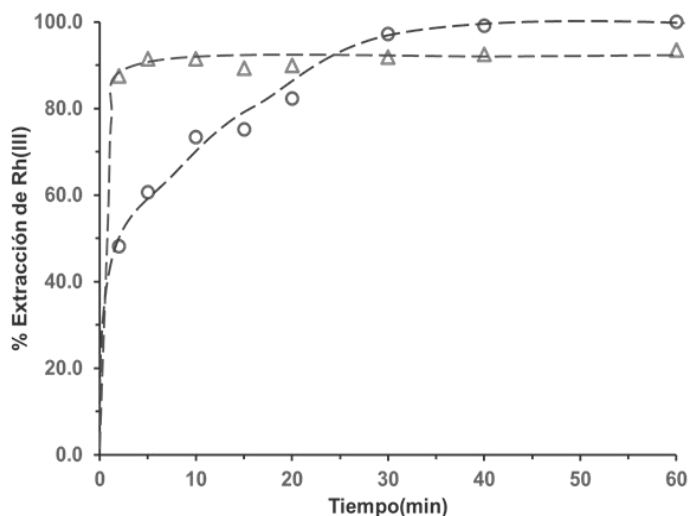


Figura 2.10. Porcentaje de extracción de Rh(III) en función del tiempo. FLI: Cyphos IL 104 (○)1.07 mol dm<sup>-3</sup> (LI sin diluir). (Δ)0.4 mol dm<sup>-3</sup> diluido en queroseno y 10%v/v 1-decanol. Fase acuosa: Rh(III) 10 mg dm<sup>-3</sup> en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup>

### 2.3.5 Extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Las fase de LI Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O son de color amarillo y conforme pasa el tiempo de contacto ente las fases acuosas de estudio y la fase de extracción, las FLI cargadas Rh(III) adquieren un color rojizo, el cual es más intenso acorde a las concentraciones iniciales de cada solución de Rh(III) preparadas para cada extracción. Esto es solo un indicativo visual de que se ha realizado un proceso extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O (figura 2.11).

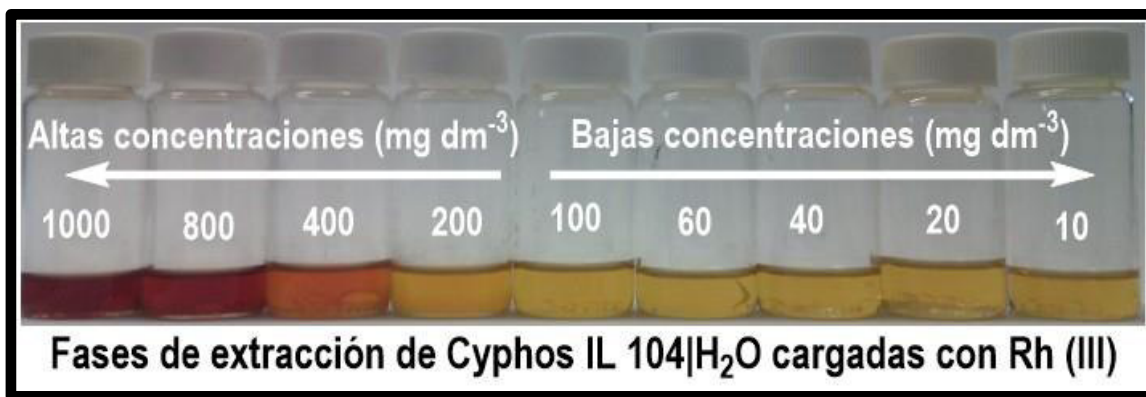


Figura 2.11. Fases de extracción de Rh(III) en Cyphos 104|H<sub>2</sub>O. Concentraciones iniciales de Rh(III) en las fases acuosas de 1000 a 10 mg dm<sup>-3</sup> (de izquierda a derecha)

Al evaluar la concentración Rh(III) en AA en las fases acuosas, tanto en las fases iniciales, como en las fases acuosas resultantes de la primera serie de extracción (figura 2.12) y contrastarlos con los cambios físicos que se obtienen en las FLI. Se observa que la FLI Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es capaz de extraer Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup>. Con una eficiencia de extracción en continuo crecimiento en concentraciones de Rh(III) de 10 a 100 mg dm<sup>-3</sup> en las soluciones de inicio en HCl mol dm<sup>-3</sup>. Volviendo a tener un crecimiento en la eficiencia de extracción de Rh(III), en las soluciones que la concentración de Rh(III) va de los 400 a 1000 mg dm<sup>-3</sup> de inicio.

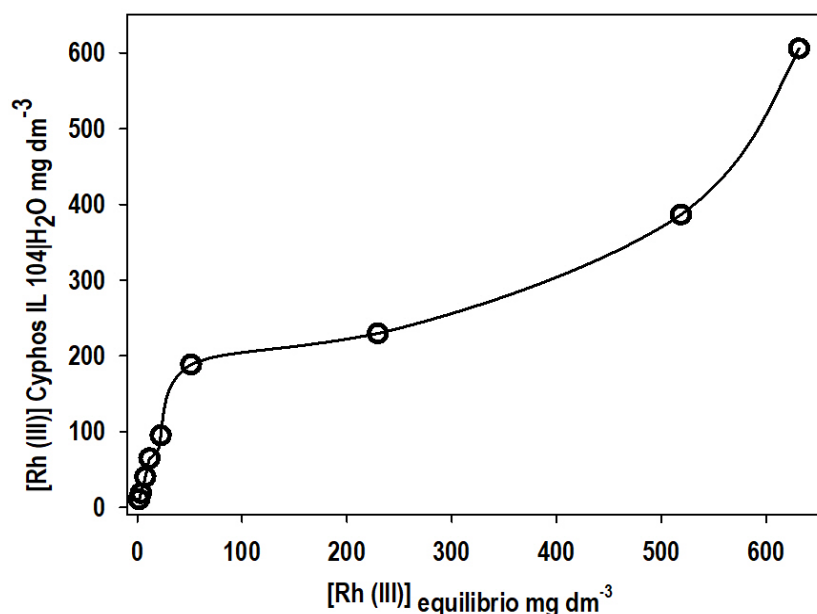


Figura 2.12. Extracción de Rh (III) en función de las concentraciones de Rh(III) en el equilibrio con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O (fases acuosas iniciales 10 – 1000 mg dm<sup>-3</sup>).

La cantidad de Rh(III) que se extrae con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se calcula mediante diferencia de concentración entre la FA inicial y la FA de despojo. La cantidad de ion metálico en cada fase se presenta en la tabla 2.2. Además, a cada FLI cargada con Rh(III) se mide su contenido de agua, para observar si hay diferencia entre el contenido de agua en peso que tiene la FLI cuando solo es Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y cuando ya es una FLI Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O (tabla 2.2). De estas mediciones se observa que a partir de concentraciones de Rh(III) mayores a los 200 mg dm<sup>-3</sup> el porcentaje de agua presente en la fase de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O desciende a ser de alrededor de un 7 % de agua en peso. La disminución en la



cantidad de agua en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O en las fases de extracción de Rh(III) a altas concentraciones puede deberse que durante el proceso de extracción el agua presente en la fase de Cyphos IL 104 abandone la fase pre equilibrada, para permitir que mayor cantidad de Rh(III) sea retenido en la estructura de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Además, la eficiencia de extracción muestra valores moderados a todas las concentraciones de Rh(III) inicial fueron sometidas al proceso de extracción con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

**Tabla 2.2 Concentración de Rh(III) durante el proceso de extracción, primera serie**

[Rh(III)] FA inicial mg dm <sup>-3</sup>	Rh(III)] FA después de extracción mg dm <sup>-3</sup>	[Rh(III)] Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O mg dm <sup>-3</sup>	% Extracción	Porcentaje de agua en peso % H <sub>2</sub> O
11.50	2.90	8.60	74.78	12.05
22.38	5.58	16.80	76.33	14.16
44.81	11.21	33.6	74.98	10.68
66.60	16.20	50.40	75.67	14.32
101.53	20.53	81.00	79.77	10.09
203.64	51.64	152.00	74.64	11.74
408.01	179.01	229.00	56.12	6.41
805.01	422.05	382.96	47.57	7.25
1016.9	356.90	660	64.90	7.06

Ahora bien, para la segunda serie de extracción (tabla 2.3), se observan igualmente rendimientos de extracción moderados al aumentar la concentración de Rh(III) en el sistema de extracción, por lo que es posible que la fase de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O llegue a un límite de saturación en la extracción de Rh(III). En cuanto al porcentaje de agua en peso que registran las FLI de la segunda serie de extracción, se observa que el porcentaje de agua nuevamente disminuyó al que contenía la FLI Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O antes de la extracción de Rh(III).

**Tabla 2.3. Concentración de Rh(III) durante el proceso de extracción, segunda serie**

[Rh(III)] FA inicial mg dm <sup>-3</sup>	Rh(III) FA después de extracción mg dm <sup>-3</sup>	[Rh(III)] Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O mg dm <sup>-3</sup>	% Extracción	Porcentaje de agua en peso % H <sub>2</sub> O
1236.9	197.1	1039.8	84.06	6.27
2473.8	589.6	18884.2	76.16	5.2
4947.6	1497.6	3450	69.73	6.35
9895.2	3235.2	6660	67.30	4.40

#### 2.4 Conclusiones parciales

La formación de la fase Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O permite utilizar este LI en procesos de ELL a temperatura ambiente, mediante la reducción de la viscosidad del Cyphos IL 104, ya que al pre-equilibrar Cyphos IL 104 con agua, este LI retiene de moléculas de agua dentro de su estructura, f

En cuanto al análisis de las condiciones óptimas para la extracción de Rh(III) se determinó emplear para la FLI Cyphos IL 104, 0.1 mol de HCl para la fase acuosa y un tiempo de equilibrio de 30 minutos entre ambas fases. Siendo estas las condiciones a las cuales se dio la máxima extracción de Rh(III).

La FLI Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es capaz de extraer Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> mediante un mecanismo de intercambio iónico proporcionado por la parte aniónica del Cyphos IL 104, el anión alquilofosfinato. Realizando extracción de Rh(III) a todas las concentraciones seleccionadas, aunque para la segunda serie de extracción la FLI llega a una saturación de la cantidad de Rh(III) que es posible extraer, llegando a un máximo 6660 mg dm<sup>-3</sup> cuando se analiza el caso de 8 000 mg dm<sup>-3</sup> como FA inicial. Aun así, los rendimientos de extracción son moderados, alrededor del 70%.



La cantidad de agua que retiene Cyphos IL 104 en el pre-equilibrio es 13% en peso en la fase de Cyphos IL 104/H<sub>2</sub>O. Cuando se realiza la extracción de Rh(III) a concentraciones mayores a 400 mg dm<sup>-3</sup> de Rh(III) en FA inicial, la cantidad de H<sub>2</sub>O presente en la FLI baja, esto debiéndose a que el agua presente en la FLI cambia de fase (hacia la fase acuosa de despojo) contribuyendo a que el rodio migre hacia la FLI, mediante un intercambio de partículas.

## 2.5 Referencias

- [1] Keskin, Seda, Kayrak-Talay, Defne, Akman, Ugur, & Hortacsu, Oener. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180. doi:10.1016/j.supflu.2007.05.013
- [2] Davis, J. H., & Fox, P. A. (2003). From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition. *Chemical Communications*(11), 1209-1212. doi:10.1039/b212788a
- [3] Svecova, L., Papaiconomou, N., & Billard, I. (2016). Quantitative extraction of Rh(III) using ionic liquids and its simple separation from Pd(II). *Dalton Transactions*, 45(38), 15162-15169. doi:10.1039/c6dt02384c
- [4] Lee, Jin-Young, Kumar, J. Rajesh, Kim, Joon-Soo, Kim, Dong-Jin, & Yoon, Ho-Sung. (2009). Extraction and separation of Pt(IV)/Rh(III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(3), 359-364. doi:10.1016/j.jiec.2008.12.006
- [5] Cieszynska, A., & Wisniewski, M. (2010). Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos (R) IL 101/toluene mixtures as novel extractant. *Separation and Purification Technology*, 73(2), 202-207. doi:10.1016/j.seppur.2010.04.001
- [6] Cieszynska, A., & Wisniewski, M. (2011). Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants. *Separation and Purification Technology*, 80(2), 385-389. doi:10.1016/j.seppur.2011.05.025
- [7] Navarro, R., Ruiz, P., Saucedo, I., & Guibal, E. (2014). Bismuth(III) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkylphosphonium ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, 135, 268-277. doi:10.1016/j.seppur.2014.02.023
- [8] Nguyen, V. T., Lee, J. C., Chagnes, A., Kim, M. S., Jeong, J., & Cote, G. (2016). Highly selective separation of individual platinum group metals (Pd, Pt, Rh) from acidic chloride media using phosphonium-based ionic liquid in aromatic diluent. *RSC Advances*, 6(67), 62717-62728. doi:10.1039/c6ra09328k
- [9] Papaiconomou, N., Svecova, L., Bonnaud, C., Cathelin, L., Billard, I., & Chainet, E. (2015). Possibilities and limitations in separating Pt(IV) from Pd(II) combining imidazolium and phosphonium ionic liquids. *Dalton Transactions*, 44(46), 20131-20138. doi:10.1039/c5dt03791c
- [10] Cieszynska, A., & Wisniewski, M. (2012). Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos (R) IL 104. *Hydrometallurgy*, 113, 79-85. doi:10.1016/j.hydromet.2011.12.006



- [11] Rzelewska, M., Baczyńska, M., Wisniewski, M., & Regel-Rosocka, M. (2017). Phosphonium ionic liquids as extractants for recovery of ruthenium(III) from acidic aqueous solutions. *Chemical Papers*, 71(6), 1065-1072.
- [12] Baczyńska, M., Regel-Rosocka, M., Coll, M. T., Fortuny, A., Sastre, A. M., & Wisniewski, M. (2016). Transport of Zn(II), Fe(II), Fe(III) across polymer inclusion membranes (PIM) and flat sheet supported liquid membranes (SLM) containing phosphonium ionic liquids as metal ion carriers. *Separation Science and Technology*, 51(15-16), 2639-2648. doi:10.1080/01496395.2016.1174265
- [13] Regel-Rosocka, M., Rzelewska, M., Baczyńska, M., Janus, M., & Wisniewski, M. (2015). Removal of palladium (II) from aqueous chloride solutions with cyphos phosphonium ionic liquids as metal ion carriers for liquid-liquid extraction and transport across polymer inclusion membranes. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51(2), 621-631. doi:10.5277/ppmp150221
- [14] Navarro, Ricardo, Alba, Janette, Saucedo, Imelda, & Guibal, Eric. (2014). Hg(II) Removal from HCl Solutions Using a Tetraalkylphosphonium Ionic Liquid Impregnated Onto Amberlite XAD-7. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(22). doi:10.1002/app.41086
- [15] Lira, M. A., Navarro, R., Saucedo, I., Martínez, M., & Guibal, E. (2016). Influence of the textural characteristics of the support on Au(III) sorption from HCl solutions using Cyphos IL101-impregnated Amberlite resins. *Chemical Engineering Journal*, 302, 426-436. doi:10.1016/j.cej.2016.05.059
- [16] Arias, A., Saucedo, I., Navarro, R., Gallardo, V., Martínez, M., & Guibal, E. (2011). Cadmium(II) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkyl phosphonium ionic liquid. *Reactive & Functional Polymers*, 71(11), 1059-1070. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2011.07.008
- [17] Capítulo 2 introducción al cyanex compound
- [18] Zhang, L. H., Hessel, V., & Peng, J. H. (2018). Liquid-liquid extraction for the separation of Co(II) from Ni(II) with Cyanex 272 using a pilot scale Re-entrance flow microreactor. *Chemical Engineering Journal*, 332, 131-139. doi:10.1016/j.cej.2017.09.046
- [19] Truong, H. T., Lee, M. S., & Senanayake, G. (2018). Separation of Pt(IV), Rh(III) and Fe(III) in acid chloride leach solutions of glass scraps by solvent extraction with various extractants. *Hydrometallurgy*, 175, 232-239. doi:10.1016/j.hydromet.2017.12.005
- [20] Hoai Thanh, Truong, Lee, Man Seung, & Son, Seong Ho. (2017). Extraction of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions by Solvent Extraction with Mixtures Containing Either Cyanex 301 or LIX 63. *Metals*, 7(12). doi:10.3390/met7120541
- [21] Mimura, H., Ohta, H., Akiba, K., Wakui, Y., & Onodera, Y. (2002). Uptake and recovery of platinum group metals ions by alginate microcapsules immobilizing cyanex 302 emulsions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 39(9), 1008-1012. doi:10.3327/jnst.39.1008
- [22] Mhaske, A. A., & Dhadke, P. M. (2001). Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene - a possible application to recovery from spent catalysts. *Hydrometallurgy*, 61(2), 143-150. doi:10.1016/s0304-386x(01)00152-9
- [23] Demopoulos, G. P., Benguerel, E., & Harris, G. B. US5201942-A.
- [24] Pushpavanam, M., Raman, V., & Shenoi, B. A. (1981). Rhodium - Electrodeposition and applications. *Surface Technology*, 12(4), 351-360. doi:10.1016/0376-4583(81)90029-7





- [25] Benguerel, E., Demopoulos, G. P., & Harris, G. B. (1996). Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions: A critical review. *Hydrometallurgy*, 40(1-2), 135-152. doi:10.1016/0304-386x(94)00086-i
- Davis, J. H., & Fox, P. A. (2003). From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition. *Chemical Communications*(11), 1209-1212. doi:10.1039/b212788a

# CAPÍTULO 3

## Comportamiento electroquímico del líquido iónico

### Cyphos IL 104

#### 3.1 Introducción

En este tercer capítulo se describirá primeramente el comportamiento electroquímico de los líquidos iónicos (LI) en general, haciendo énfasis en varios casos particulares de estudios en líquidos iónicos de la familia del fosfonio, como el Cyphos IL 104. En seguida, se presentarán los resultados experimentales de la respuesta electroquímica que presenta Cyphos IL 104 y Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O en diferentes condiciones de trabajo.

##### 3.1.1 Estudios electroquímicos de líquidos iónicos

Para que un líquido iónico puede ser empleado en un estudio electroquímico, ya sea como medio conductor o como electrolito soporte deben considerarse varios factores, uno de estos es el valor de conductividad que cada LI posee. De acuerdo con el trabajo de Galinski y col. [1], la conductividad en general de los LI se encuentra en un rango de los 0.1 a los 18 mS cm<sup>-1</sup>. Aunque estos valores están por debajo de los electrolitos orgánicos tradicionales (~60 mS cm<sup>-1</sup>) y muy por debajo de los valores de los electrolitos acuosos tradicionales (500 - 700 mS cm<sup>-1</sup>), hay algunos LI que en determinadas condiciones de operación pueden llegar a valores de conductividad muchos mayores (~40 - 70 mS cm<sup>-1</sup>), por ejemplo, diluyendo los LI en solventes orgánicos moleculares.

Otro aspecto importante que considerar en el estudio electroquímico de líquidos iónicos es el valor de viscosidad de éste. Puesto que tiene un impacto directo en el valor resultante, como en el producto empírico de Walden (figura 3.1)  $\Lambda\eta$  [2], el cual debe estar dentro del rango de  $50 \pm 20 \times 10^{-7}$  Ns/ $\Omega$  mol, para considerarse como un líquido iónico adecuado para presentarse como medio conductor electroquímico [1].



Producto de Walden  $\Lambda\eta$

Donde  $\Lambda\eta = (\sigma/c) * \eta$

$\Lambda = \sigma/c$   $\sigma = \text{mScm}^{-1}$  valor de conductividad del LI

$c = \text{mol dm}^{-3}$  conductividad molar del LI

$\eta = \text{cP} = 0.1 \text{Ns} * \text{m}^2$  viscosidad del LI

Figura 3.1. Producto empírico del Walden

Como se mencionó en el capítulo 1, los LI son térmica y electroquímicamente estables, pero también deben de considerarse la respuesta de los LI frente a diversos materiales de electrodo, como lo son electrodos de platino, carbón vítreo, oro, grafito, etc., contra diferentes electrodos de referencia. De estas mediciones electroquímicas puede determinarse la ventana de potencial, a la cual es estable cada líquido iónico. Los LI presentan ventanas de potencial de trabajo muy amplias, que van de los 2 a 6 V, éstas dependerán del caso de estudio en particular y de la naturaleza del líquido iónico [3].

En términos generales, las ventajas que poseen los líquidos iónicos sobre los disolventes moleculares convencionales para aplicaciones electroquímicas se pueden en numerar de la siguiente manera:

- Buena conductividad eléctrica
- Amplias ventanas electroquímicas
- Baja presión de vapor y buena estabilidad térmica.
- No poseen las complicaciones asociadas con el desprendimiento de hidrógeno que se produce en electrolitos acuosos.

Esto es debido a estas propiedades, que los líquidos iónicos como medio electroquímico se han propuesto en la electrodeposición de metales puros y aleaciones, en especial aquellos que son difíciles de preparar en medios acuosos [4,5], como es en el caso de los MGP. Ahora bien, se describirán los trabajos que se han desarrollado en comprender el comportamiento trihexil(tetradecil)fosfonio bis.2,4,4-trimetilpentilfosfinato, nuestro medio de extracción y medio electrolítico.



### 3.1.2 Comportamiento electroquímico de trihexil(tetradecil)fosfonio bis 2,4,4-trimetilpentilfosfinato (Cyphos IL 104)

En este tema en particular dentro de la respuesta electroquímica de los líquidos iónicos existen pocos trabajos que mencionar. Principalmente porque los esfuerzos en esta área han sido encaminados a describir el comportamiento electroquímico de LI de la familia de los cationes imidazolio, los LI de la familia de los tetracloroaluminatos y los solventes eutécticos [2]. Tal vez porque esos LI son de un manejo más sencillo a temperatura ambiente o porque sus aplicaciones de desarrollo están ya más adelantadas en diversos campos. El LI Cyphos IL 104 presenta dentro de sus propiedades físicas un valor de viscosidad muy alto 806 cP (Anexo 2) [6] a temperatura ambiente (25°C), lo cual se refleja en un valor de conductividad muy pequeño en comparación con los que presentan los LI pertenecientes a las familias mencionadas.

En esta línea de trabajo, Duffy y Bond [7] investigaron el comportamiento electroquímico del tris(pentafluorometil)trifluorofosfato ( $\text{aph}_4.\text{cph}_{12}$ ) (figura 3.2) disuelto en tolueno, actuando este LI como un conductor iónico dentro de este solvente orgánico no conductor. En el análisis electroquímico de  $\text{aph}_4.\text{cph}_{12}$  a  $0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  en  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  de tolueno fue posible determinar que  $\text{aph}_4.\text{cph}_{12}$  presenta una ventana de trabajo de 5 V sobre un electrodo de trabajo de platino. Mientras que cuando  $\text{aph}_4.\text{cph}_{12}$  está concentrado y purificado, su ventana electroquímica es de 6V.

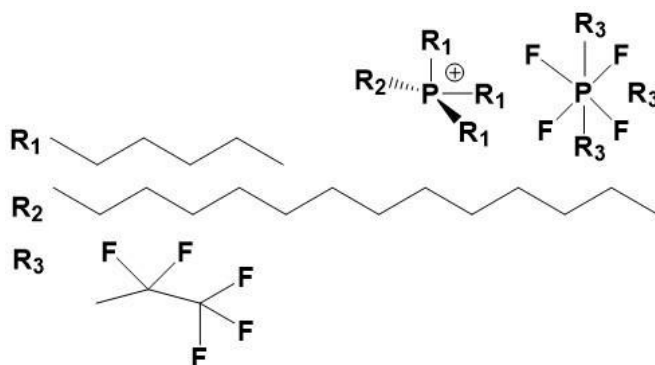


Figura 3.2. Estructura química del tris(pentafluorometil)trifluorofosfato ( $\text{aph}_4.\text{cph}_{12}$ ).



Al probar este sistema con varias sondas redox como ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) y hexafluorofosfato de cobaltocenio  $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  ( $\text{Cc}^+/\text{Cc}$ ) por mencionar algunas [7]. Se demostró como este LI actúa como electrolito y ayuda a reducir la resistividad en soluciones de solventes orgánicos. Si bien este reporte no es de Cyphos IL 104, la estructura de  $\text{aph}_4.\text{cph}_{12}$  (figura 3.2) es parecida en cierta medida a la del LI de este estudio, puesto que está conformado por un catión fosfonio y un anión fosfinato. Por lo que sus resultados pueden ser una guía para los resultados que se observen durante la caracterización electroquímica de Cyphos IL 104.

Dentro las técnicas electroquímicas existentes, nos centraremos en voltamperometría cíclica y en técnicas de potencial constante para determinar primeramente el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104 y posteriormente la respuesta electroquímica de Rh(III) en la fase de extracción de líquido iónico.

En otro trabajo de Latham, Howlett y col. [8,9] enfocado propiamente en el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104, en donde analizaron la funcionalidad del Cyphos IL 104 como agente protector de corrosión en aleaciones de aluminio que son sometidas a un sobrevoltaje continuo.

Para esto se montó una celda electroquímica con Cyphos IL 104 de dimensiones muy pequeñas, con un volumen de celda de  $84.82 \text{ mm}^3$  (con la finalidad de usar poco reactivo e intentar disminuir la caída óhmica, con el LI previamente purificado y con un contenido de peso en agua en 0.1 %) bajo atmósfera de argón, con el objetivo de que no interfiriera la presencia del agua en la celda electroquímica. En esta celda, Howlett determinó los potenciales de descomposición del Cyphos IL 104 y con ello su ventana electroquímica, la cual es de  $4 \text{ V vs } QRE \text{ Pt}$ . Así mismo, también se determinaron los potenciales a los cuales se da la reducción y la oxidación del agua en Cyphos IL 104. Los resultados sobre electrodo de aluminio mostraron que, al dirigir el barrido de potencial en sentido anódico, el Cyphos IL 104 se ordena sobre la superficie de la aleación de aluminio formando una película protectora sobre el metal mediante un proceso de transferencia de carga/adsorción cuando se



somete el metal de uno a 5 ciclos. De manera que el Cyphos IL 104 lo cubre contra corrosión, a pesar de que sea sometido a más ciclos de potencial anódico, mostrando las propiedades de éste líquido iónico en particular como agente protector de corrosión.

Por último, se presenta el trabajo de Kozak y col. [10], en donde investigaron el comportamiento del par reversible de ferroceno en tres soluciones  $1\text{ mol dm}^{-3}$  de Cyphos IL 104 (las tres soluciones varían entre sí en la cantidad de agua que posee cada una 0.1, 0.3, 0.6 % de agua en peso) en etanol sobre electrodo de trabajo de carbón vítreo (CV) y electrodo de platino contra dos electrodos de semi referencia ( $QRE$ ) de plata y de platino. Se realizaron las mediciones de la respuesta electroquímica del ferroceno en Cyphos IL 104 mediante voltametría cíclica a varias velocidades de barrido en una celda electroquímica de poco volumen diseñada para este fin ( $30\text{ mm}^3$ ) en sistema de caja de guantes y en atmósfera abierta. Los resultados mostraron que el Cyphos IL 104 tienen un buen desempeño como conductor iónico, como electrolito soporte en etanol, ya que el par redox de ferroceno pudo estudiarse en este medio. Además, se observaron los potenciales a los cuales se da la descomposición del LI y determinar la EW del sistema ( $3.20\text{ V vs } QRE\text{ Pt}$  y  $3.18\text{ V vs } QRE\text{ Ag}$  sobre electrodo de CV), y fue posible determinar los potenciales a los cuales se da la reducción y la oxidación del agua presente en el sistema, tanto en el de atmósfera abierta, como en el de mayor porcentaje de agua en Cyphos IL 104. Los valores de diferencia de potencial ( $\Delta E_p$ ) del par redox del  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  es de  $\sim 0.16\text{ V}$ . Si bien en sistemas convencionales de solventes orgánicos para la transferencia de un electrón, la  $\Delta E_p$  es aproximadamente de  $0.06\text{ V}$ . En este sistema si bien es mucho mayor, sigue tratándose de un sistema completamente reversible, solo que dicho valor es muy alto debido a la resistividad que presenta este sistema, propia del Cyphos IL 104/etanol. Se concluye en el estudio mencionando que es necesario explorar más este sistema para poder ser propuesto como un electrolito soporte para aplicaciones electroquímicas, pero es factible usarlo, teniendo en cuenta las limitantes del sistema.

Después de lo que se ha descrito referente al estudio electroquímico de los líquidos iónicos, particularmente el del Cyphos IL 104 este capítulo se enfocará en presentar los resultados encontrados en el análisis electroquímico de las fases de líquido iónico Cyphos IL 104 y Cyphos IL104|H<sub>2</sub>O en varias condiciones de trabajo.



### 3.2 Metodología

#### 3.2.1. Parámetros de análisis electroquímicos

Se utilizó una celda de tres electrodos (figura 3.3) que contiene un gramo de la FLI a analizar en cada experimento, ya sea Cyphos IL 104 o Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Como electrodo de trabajo se empleó, carbón vítreo (*WE-CV*) y platino (*WE-Pt*), mientras que como electrodo de quasi-referencia se emplearon un alambre de plata (*Q RE Ag*) y un alambre de platino (*Q RE Pt*) respectivamente, cerrando el sistema con un alambre de platino como contraelectrodo. Se registra la respuesta electroquímica de las FLI de análisis al cambio en la temperatura de trabajo (25° y 40 °C) y la velocidad de barrido (10 y 100 mVs<sup>-1</sup>). Para regular la temperatura de trabajo la celda electroquímica se monta sobre una parrilla de calentamiento, la celda descrita es acoplada a un potenciostato Autolab PGSTAT 101 de Metrohm, la respuesta electroquímica del sistema se recolecta y grafica con el software NOVA 1.11 perteneciente también a la empresa Metrohm.

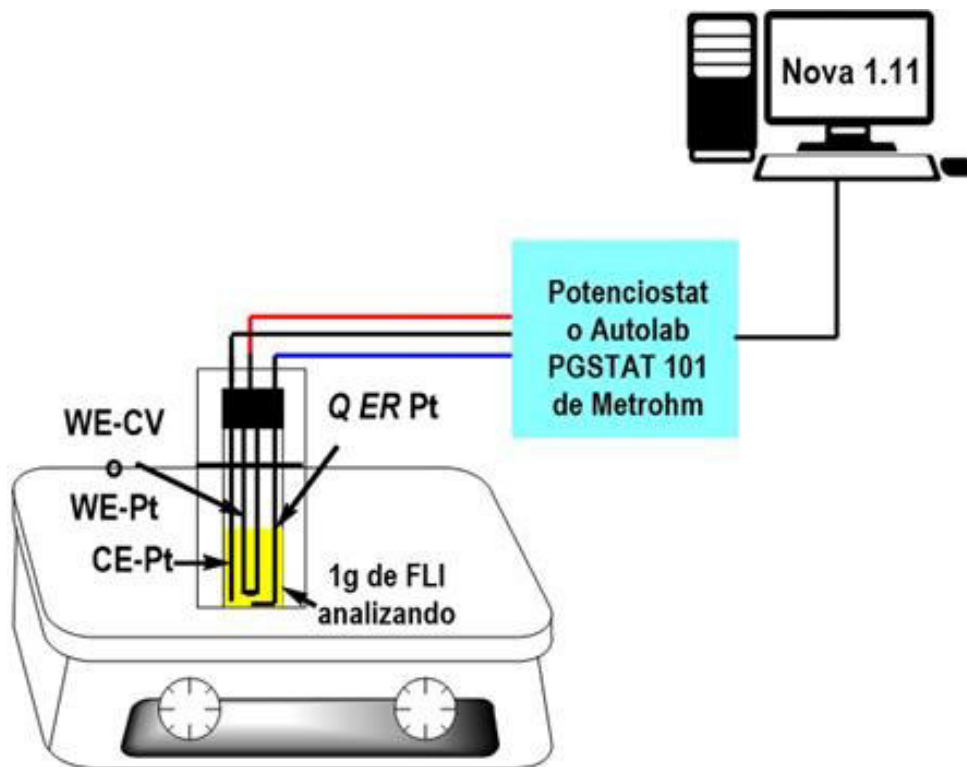


Figura 3.3. Sistema electroquímico utilizado en experimentación



Las fases de líquido iónico se someten a un barrido de potencial primeramente en sentido catódico de 0 a -3.5 V, invirtiendo el potencial a partir de -3.5 hasta 3.5 V, para finalmente recorrer de 3.5 V y regresar a 0 V.

En el siguiente esquema (figura 3.4), se muestra de manera genera, la metodología de trabajo y los parámetros que se analizaron en cada caso.

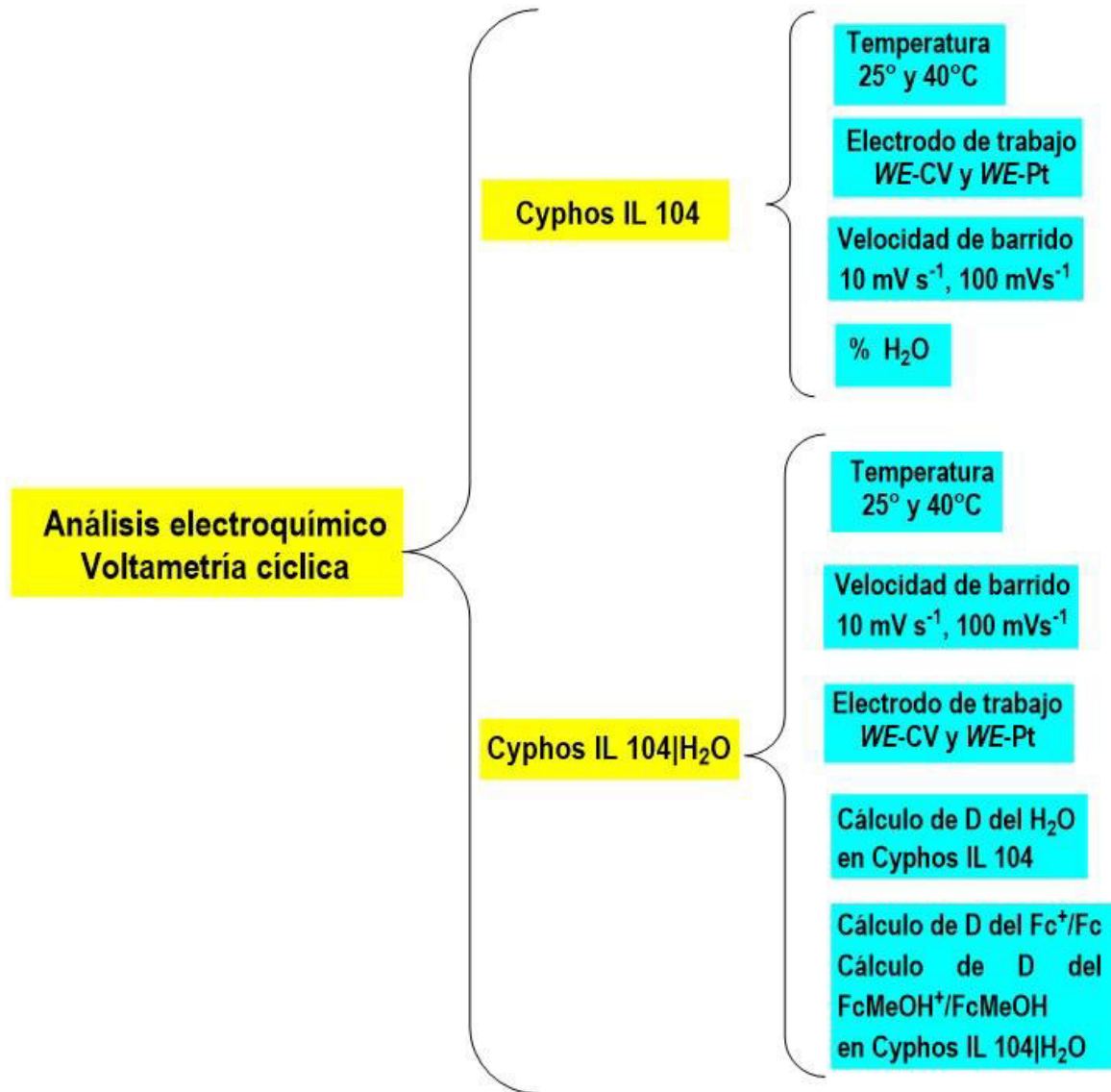


Figura 3.4. Esquema general de metodología de análisis de las FLI





## 3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Influencia de la temperatura en el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104 sobre *WE-CV*

Las propiedades de Cyphos IL 104 (Anexo 2) constituyen un desafío para ser empleado como un soporte electrolítico eficiente. En la figura 3.5 se presentan los voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104 sobre *WE-CV* a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  (figura 3.5), en la cual se observa que en todos los intervalos de ventana de potencial que se realizó el barrido voltamperométrico se presenta un registro de corriente mínimo y poco apreciable. Por lo cual, no es posible obtener información relevante de este líquido iónico a temperatura ambiente.

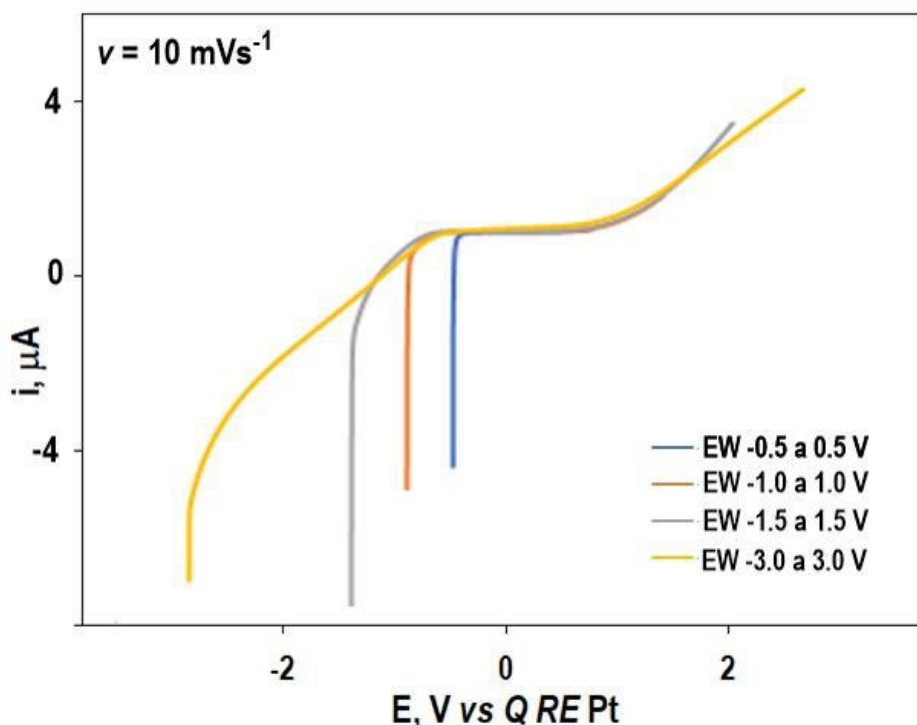
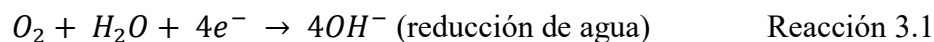


Figura 3.5. Voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104 a  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  sobre *WE-CV*, a varias ventanas de potencial vs *QRE Pt*

Ahora bien, se realizó el análisis de Cyphos IL 104 a  $40^\circ\text{C}$  a la velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  a  $40^\circ\text{C}$  sobre *WE-CV* para observar la influencia de la temperatura en la respuesta electroquímica de este LI. Las curvas corriente-potencial resultantes se muestran



en la figura 3.6. Durante el barrido de potencial partiendo en sentido catódico, se encontró la señal de reducción del agua presente en Cyphos IL 104 a  $-1.0$  V vs *QRE Pt* (reacción 3.1).



Continuando con el barrido, se encuentra la reducción del líquido iónico a  $-2.0$  V vs *QRE Pt*, la cual consta particularmente en la reducción del catión tetraalquilfosfonio, dicha reducción es muy probable que se dé mediante el mecanismo propuesto por Savant y mostrado en la reacción 3.2 [12].

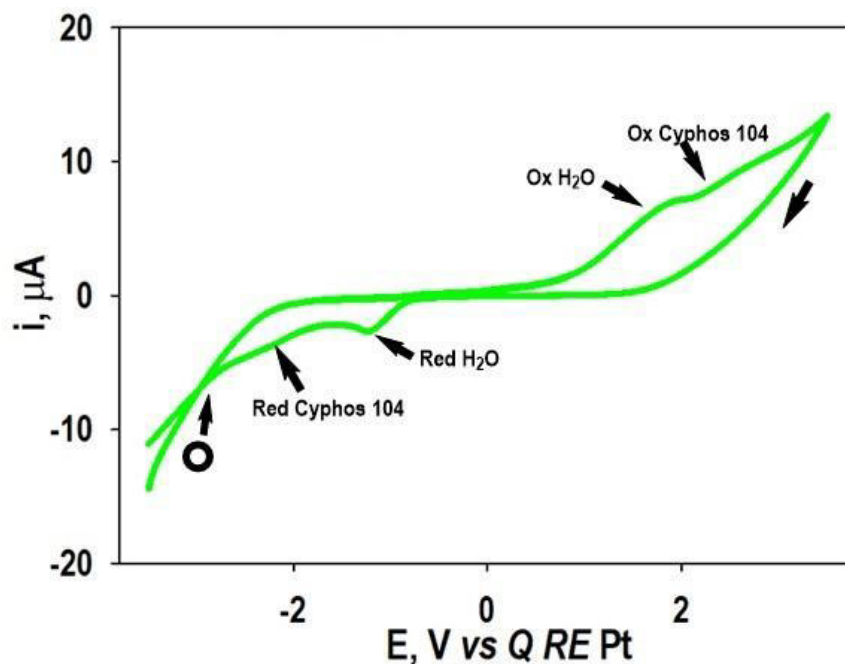


Figura 3.6. Voltametría cíclica de Cyphos IL 104 a  $v = 10$  mVs<sup>-1</sup> vs *QRE Pt* a 40°C sobre *WE-CV*.

En dicho mecanismo (figura 3.7), reacción 3.2, intervienen en su totalidad tres equivalentes de catión fosfonio durante el proceso de reducción y dos electrones para reducir dichos cationes. El primer equivalente de catión trihexil(tetradecil)fosfonio es reducido con un electrón al compuesto de fosfina correspondiente (dihexil(tetradecil)fosfina), produciendo el primer intermediario de este mecanismo de reducción y también un carbanión, el cual ahora reacciona con un segundo equivalente del catión trihexil(tetradecil)fosfonio mediante



la extracción de un protón, formándose el segundo producto de este proceso de reducción, el alcano correspondiente (hexano), al mismo tiempo en el equivalente 2 al perder tal protón. Este segundo equivalente toma ahora una carga negativa, lo que trae consigo la formación temporal de un iluro de fósforo, el cual termina en la formación de un doble enlace. Formándose el alqueno correspondiente, siendo éste el tercer producto resultante de este proceso de reducción del catión trihexil(tetradecil)fosfonio.

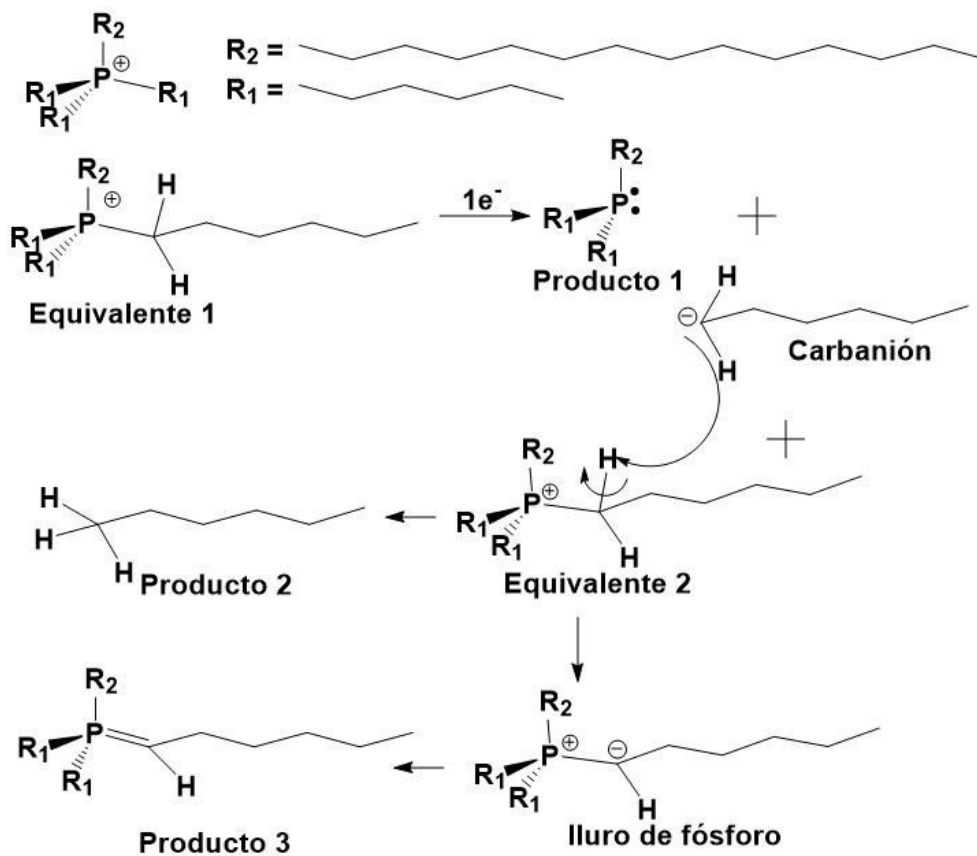
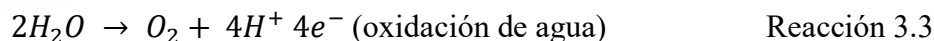
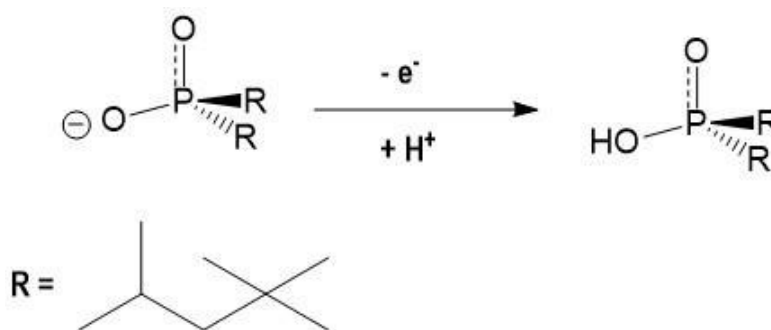


Figura 3.7. Mecanismo de reducción del catión trihexil(tetradecil)fosfonio propuesto por Savant [12].

Ahora bien, continuando con la descripción del voltamperograma cíclico de Cyphos IL 104, al invertir el barrido de potencial, no se observa mayor respuesta en la corriente hasta llegar al potencial de 1.0 V vs  $Q RE Pt$ , señal de corriente que se atribuye a la oxidación del agua presente en Cyphos IL 104 (Reacc. 3.3).



El barrido de potencial continua y al llegar a 2.0 V vs  $QRE$  Pt, potencial al cual comienza a registrar un aumento considerable en la corriente que registra el voltamperograma. Esta respuesta de corriente se debe a que nuevamente ocurre la descomposición del líquido iónico, particularmente la oxidación del anión fosfinato (reacción 3.4). Finalmente, se invierte el barrido de potencial hasta regresar al potencial de inicio sin encontrar alguna otra señal electroquímica relevante.



Reacción 3.4. Oxidación del anión fosfinato

De los voltamperogramas presentados en las figuras 3.5 y 3.6 se puede afirmar que la temperatura de análisis tiene influencia directa sobre la actividad electroquímica que presenta Cyphos IL 104 en voltametría cíclica a las condiciones de trabajo de este estudio. Por lo tanto, se trabajará con 40°C en los análisis siguientes de Cyphos IL 104 sin pre-equilibrar. A continuación, se analizará la influencia del material del electrodo sobre este sistema electroquímico.

### 3.3.2 Influencia del material de electrodo en el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104

Cuando se obtiene el voltamperograma cíclico de Cyphos IL 104 a  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  (figura 3.8 (a)), se observa que la respuesta de potencial a esta velocidad es muy similar a la que se encuentra a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  (figura 3.6). Se observan los potenciales redox del agua (-1.0 y



1.0 V vs *Q RE Pt*), y los potenciales redox del LI (-2.0 V y 2.0 vs *Q RE Pt*), con la diferencia de que aumenta la corriente de respuesta, como se estipula en la ecuación de Randles-Sevick (ecuación 3.1).

$$j = 2.7 \times 105 n^{3/2} D^{1/2} c * \nu^{1/2} \quad (\text{ecuación 3.1})$$

Donde *j* es la densidad de corriente en mA cm<sup>-2</sup>, *n* el número de electrones transferidos, *D* es el coeficiente de difusión en cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, *c* es la concentración de la especie electroactiva en mol dm<sup>-3</sup> y *ν* la velocidad de barrido en V s<sup>-1</sup>.

En la figura 3.8 (b) se comparan los voltamperogramas obtenidos a 10 y 100 mVs<sup>-1</sup>, observando que efectivamente la respuesta de corriente es mayor a 100 mVs<sup>-1</sup>. Mientras que, en la figura 3.8 (c) de Cyphos IL 104 se muestra el VC de Cyphos IL 104 a 100 mVs<sup>-1</sup> sobre el electrodo de platino. En el cual ocurre primeramente la reducción de las moléculas de agua presente a -1.0 V vs *Q RE Pt* (reacción 3.1), continuando con la evolución de hidrógeno a partir de la oxidación del agua a -0.3 V vs *Q RE Pt*, esta reacción ocurre debido a la interacción del sustrato de platino con el agua presente (reacción 3.5).



La reacción 3.5 ocurre debido a la interacción del sustrato de platino con el agua presente, por lo que esta respuesta electroquímica particular no se observa sobre la superficie de carbón vítreo. La oxidación del agua (reacción 3.3) se observa a 1.0 V vs *Q RE Pt*, como ocurre en CV. Es de notar que también se registran los picos redox del Cyphos IL 104 a los mismos potenciales que se registran en CV ( -2.0 y 2.0 V vs *Q RE Pt* respectivamente, reacciones 3.2 y 3.4).

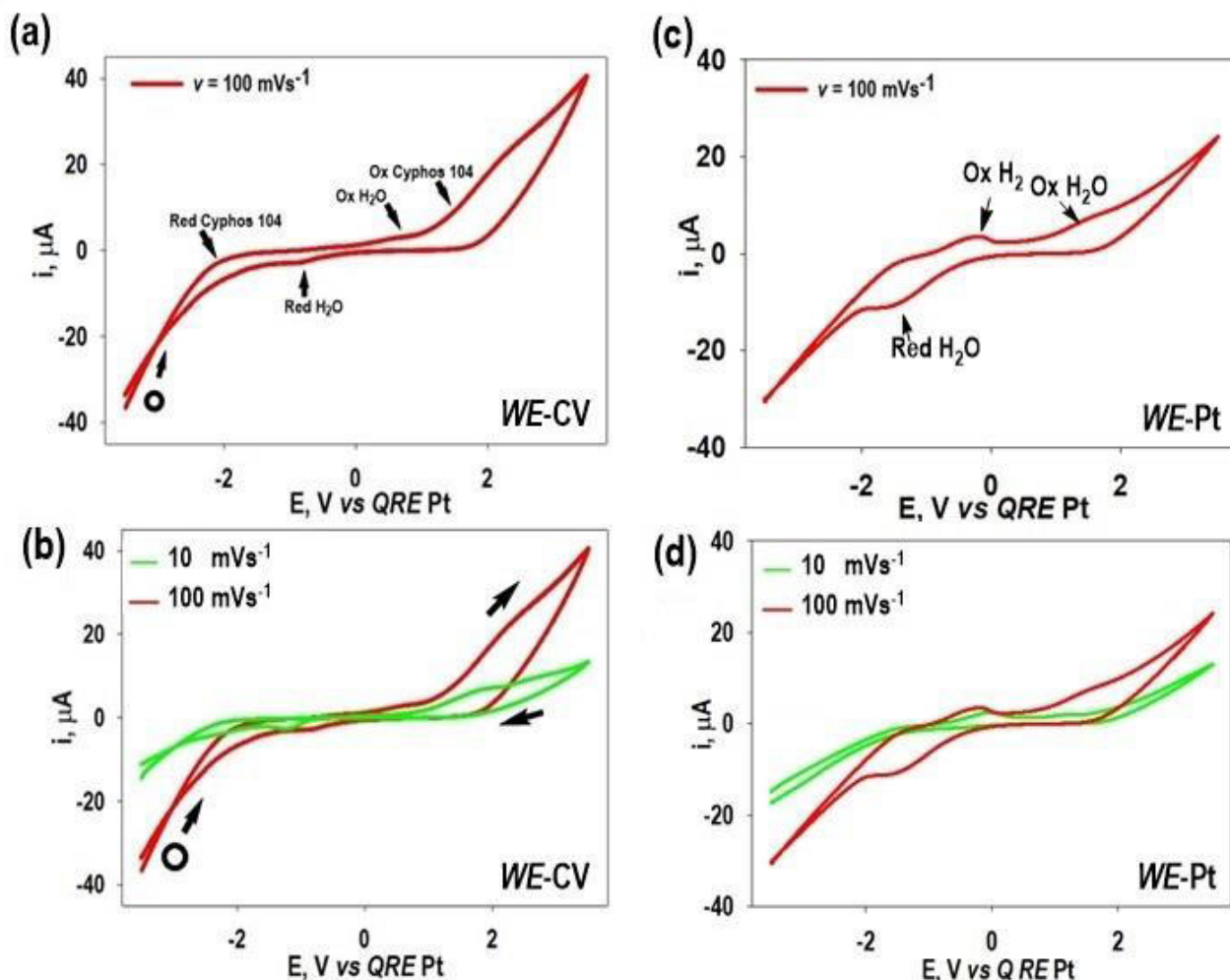


Figura 3.8. Voltametría cíclica de Cyphos IL 104 a 40°C. (a)  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  sobre WE-CV, (b) Comparación de voltamperogramas de Cyphos IL 104,  $v = 10$  y  $100 \text{ mVs}^{-1}$  sobre WE-CV. (c)  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  sobre WE-Pt, (d) Comparación de voltamperogramas de Cyphos IL 104,  $v = 10$  y  $100 \text{ mVs}^{-1}$  sobre WE-Pt vs QRE Pt.

En la imagen 3.8 (d) se presenta la comparación del VC de Cyphos IL 104 a 40°C a las dos velocidades de barrido de análisis. Se observa que se dan los mismos fenómenos redox sobre el electrodo de platino, de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik se incrementa la corriente de respuesta conforme aumenta la velocidad de barrido.

La conclusión que se deriva de los voltamperogramas presentados en la figura 3.8 es que la respuesta electroquímica del agua en Cyphos IL 104 está en función de la cantidad de agua que retiene dentro de su estructura.



### 3.3.3 Influencia de la cantidad de agua presente en la respuesta electroquímica de Cyphos IL 104 sobre *WE-CV*

En la figura 3.9 se muestran los VC de Cyphos IL 104 con diferentes cantidades de agua. En estos VC se observa que se encuentran los picos de corriente correspondientes al proceso redox, tanto de agua, como del LI. Los VC de 2 al 7 % de agua a 25°C, muestran la misma intensidad de corriente, tanto en el proceso redox de agua, como en el proceso redox del LI. Ahora bien, en el caso del porcentaje de agua al 13% (Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O) a 25°C, al aumentar la cantidad de agua en el LI se registra mayor corriente durante los procesos redox del agua. Por último, cuando se analiza el VC del Cyphos IL 104 al 2% a 40°C se observa que no se presenta la respuesta de corriente al proceso redox del agua a esta temperatura.

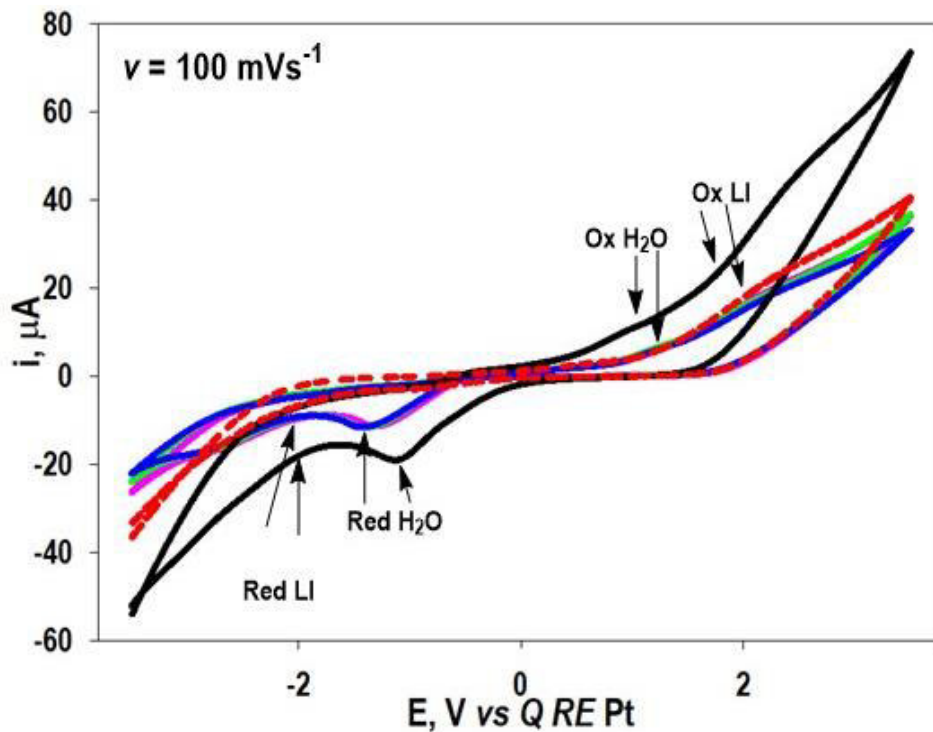


Figura 3.9. Voltametría cíclica de Cyphos IL 104 con diferentes porcentajes de agua a  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  a 25° y 40°C sobre *WE-CV vs QRE Pt*. Contenido de agua en porcentaje dentro de Cyphos IL 104 a las dos temperaturas de análisis: — al 2 % a 25°C, — al 5% al 25°C, — al 7% a 25°C, — al 13% a 25°C, - - - al 2 % a 40°C



Por lo tanto, la corriente de respuesta que registran los VC de Cyphos IL 104 tiene relación directa con el porcentaje de agua presente en Cyphos IL 104, así como la temperatura de trabajo sobre el electrodo de carbón vítreo. Por lo cual ahora se presentarán los resultados experimentales en el análisis electroquímico que presenta Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

### 3.3.4 Influencia de la temperatura en el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre *WE*-CV

El estudio electroquímico de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se continua sobre las FLI que contienen 13 % de agua. Considerando los resultados del análisis electroquímico Cyphos IL 104 se usan los mismos parámetros de trabajo.

En la figura 3.10 (a) se muestra el VC de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  a 25°C sobre *WE*-CV. En este voltamperograma se observa primeramente la reducción de H<sub>2</sub>O al potencial de -1.0 V *vs Q RE Pt*, seguido por la reducción del catión fosfinato del LI (reacción 3.2). Se continua con el barrido de potencial hasta a -2.2 V *vs Q RE Pt*. Se presenta la reducción del catión fosfinato del LI (reacción 3.2), con un máximo de corriente de -35  $\mu\text{A}$  al potencial de inversión de -3.5 V. Cuando se invierte el potencial y se continua con el barrido no se registran mayores respuestas de corriente hasta pasar por el potencial de 1.0 V *vs Q RE Pt* (reacción 3.3), donde ocurre la oxidación del agua presente en la FLI, hasta que finalmente se registra la oxidación del LI a 2.0 V *vs Q RE Pt* (reacción 3.4) con un máximo de corriente de 40  $\mu\text{A}$  al potencial de inversión de 3.5 V *vs Q RE Pt*.

Es de notar de que se conservan los potenciales, al cual ocurren los procesos redox Cyphos IL 104 cuando se analiza electroquímicamente Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, pero hay un aumento considerable en la corriente de respuesta que presentan los voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.



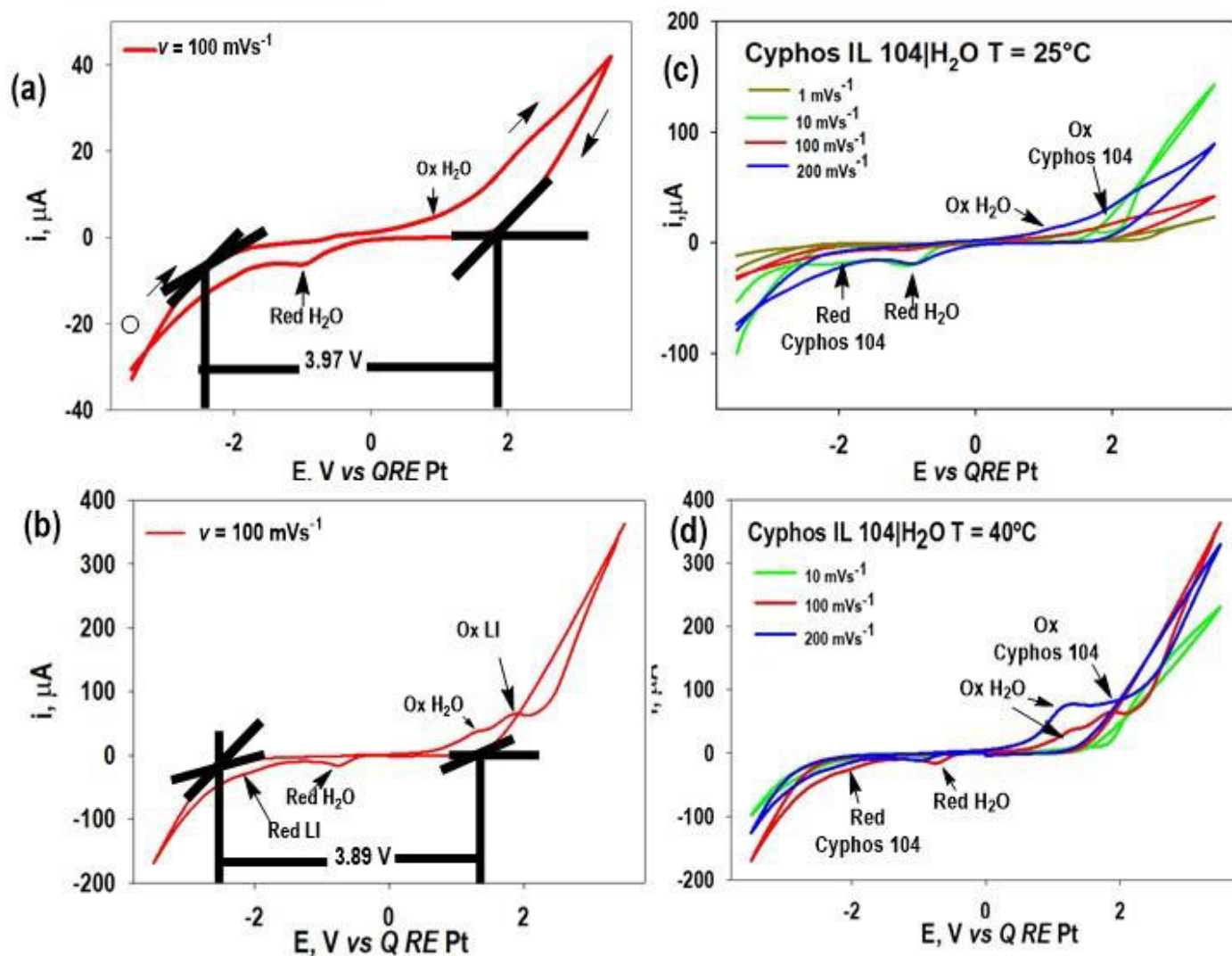


Figura 3.10. Voltametría cíclica de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O,  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  (a) a 25°C, (b) a 100°C. A varias velocidades de barrido (c) a 25°C, (b) a 100°C. sobre WE-CV vs QRE Pt.

De la figura 3.10 (a) es posible determinar la ventana de potencial Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 25°C, la cual se determina es de 3.97 V vs QRE Pt. Este valor es equiparable al reportado por Kozak y col. [10], los cuales citan que la ventana electroquímica para Cyphos IL 104 es de 4 V. Este valor se obtiene en una celda electroquímica que se monta bajo atmósfera de argón y a 100°C y con una muestra de Cyphos IL 104 previamente purificado. Además, es importante mencionar que en el sistema de Kozak también se reporta la respuesta redox del agua a -1.0 V vs 1.0 V vs QRE Pt en este líquido iónico.



Ahora bien, en la figura 3.10 (b) se presenta el voltamperograma cíclico de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 40°C. En este VC se encuentran las mismas señales electroquímicas, tanto del agua, como las señales redox del LI, ya identificadas en Cyphos IL 104 y en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 25°C (figura 3.10 (a)). Con la particularidad de que Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 40°C se registra una respuesta de corriente mucho mayor al compararse con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 25°C. Al llegar al potencial de barrido a 2.0 V vs *Q RE Pt* ocurre la oxidación del anión alquilofostato (reacción 3.4) y el VC de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 40°C registra un máximo de corriente de 350  $\mu$ A. Además, en este VC se forma un “bucle” al invertir el barrido de potencial, es decir, que se está registrando una corriente mayor a la obtenida sobre el electrodo al ir en sentido anódico.

Por último, se determina la ventana de potencial para Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 40°C con un valor de 3.89 V, la cual es un poco menor a la que se obtiene para la FLI pre-equilibrada 25°C. De los VC de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a las dos temperaturas de análisis se puede afirmar que la temperatura de trabajo tiene una influencia directa en la respuesta de corriente que registran los VC, incidiendo particularmente en el de 40°C.

En la figura 3.10 (c y d) se muestran los VC de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 40°C a varias velocidades de barrido (10 – 200  $\text{mVs}^{-1}$ ). En la figura 3.10 (c) se muestran los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (1 - 200  $\text{mVs}^{-1}$ ) a 25°C, en dicha figura se observan las reacciones redox, tanto del agua, como del Cyphos IL 104 a los potenciales que ya se han mencionado. En estos VC además se observa que la corriente de respuesta de corriente que se registra no es proporcional a la velocidad de barrido, la mayor respuesta de corriente de reducción del Cyphos 104 se obtiene a  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ . Conforme aumenta la velocidad de barrido, se encuentra el mayor registro de respuesta de corriente (150  $\mu$ A) en el potencial de inversión a la  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . Cabe mencionar que en el proceso de oxidación de Cyphos IL 104 a velocidades menores ( $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$  y  $10 \text{ mVs}^{-1}$ ) se da el fenómeno de formación de un “bucle” de la respuesta de corriente, debido a la saturación de Cyphos IL 104 oxidado sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.



Mientras que en la figura 3.10 (d) se observa que en particular la respuesta de corriente a las velocidades seleccionadas es mucho mayor a la que se registra a 25 °C. Igualmente, se conservan los potenciales a los cuales se dan los procesos redox, tanto del agua, como del LI. En estos voltamperogramas en particular, a todas las velocidades de barrido analizadas presentan el fenómeno de acumulación de especies oxidadas sobre la superficie del electrodo al pasar por el potencial de oxidación del Cyphos IL 104, manifestándose esto en un traslape en la respuesta de corriente en la señal de oxidación del LI, observándose mucha diferencia en la respuesta de corriente entre el VC en la  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  y la  $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ . Por lo cual es posible afirmar que el incremento de las velocidades de barrido, aunando al incremento de la temperatura contribuyen a la respuesta corriente-potencial que se obtiene en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

### 3.3.5 Comparación entre la respuesta electroquímica de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y Cyphos IL 104 sobre *WE-CV*

En la figura 3.11 se comparan entre si los voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y Cyphos IL 104 a las dos velocidades de barrido de estudio a 40°C. En estos VC se muestra que conforme aumenta la presencia del agua y la temperatura de trabajo la corriente de respuesta que se registran los VC aumenta drásticamente, llegando a una diferencia de hasta 10 veces al comparar el máximo de corriente que se obtiene entre Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y Cyphos IL 104 y a 40°C. Se obtiene la mayor la respuesta de corriente a 100  $\text{mV s}^{-1}$  (figura 3.8 (a)) a 40°C.

El incremento en la respuesta de corriente de los VC de la figura 3.11 (b) tiene relación directa en el aumento de conductividad que presentan las fases de líquido iónico a 40°C (tabla 2.1) aunado al incremento en la velocidad de barrido impuesta en el sistema.

En las figuras 3.11 (a) y 3.10 (b) cuando el barrido de potencial llega a 3.5 V y se da la inversión de potencial, se da la formación de un “bucle”, es decir, se está registrando una corriente mayor a la obtenida sobre el electrodo al ir el barrido de potencial en sentido



anódico. Esto puede deberse a que la respuesta de corriente no está siendo colectada únicamente por el electrodo de CV (que actúa como un transportador de carga hacia el seno de la solución), si no sobre un arreglo de material conductor que se da sobre la superficie del electrodo, resultado de la oxidación del anión fosfinato sobre el CV (reacción 3.4). En base a estos resultados, se observa que la respuesta electroquímica de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O está influenciada directamente, por sus propiedades físicas, tales como por la cantidad de agua presente en el LI, así como la temperatura de trabajo.

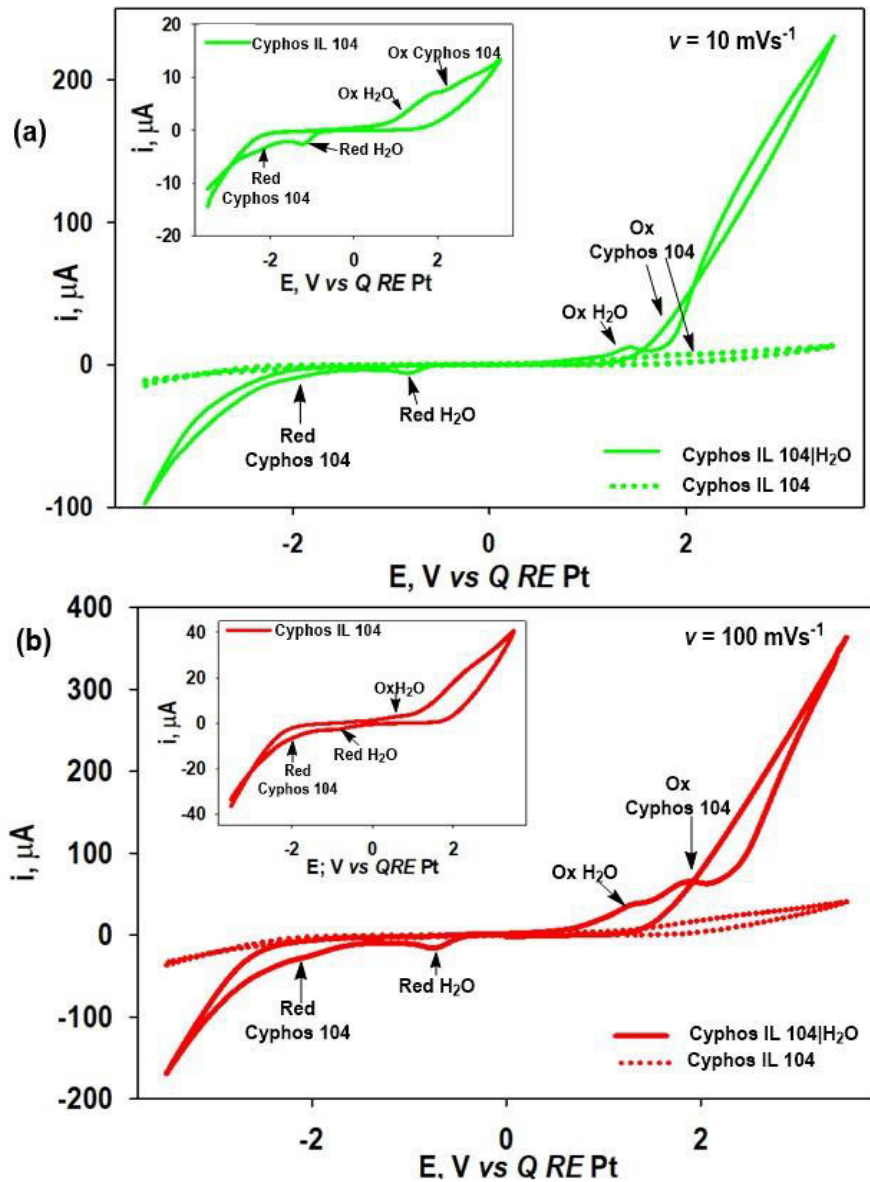


Figura 3.11. Voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y Cyphos IL 104 sobre WE-CV vs QRE Pt a 40°C. (a) a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  (b) a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .



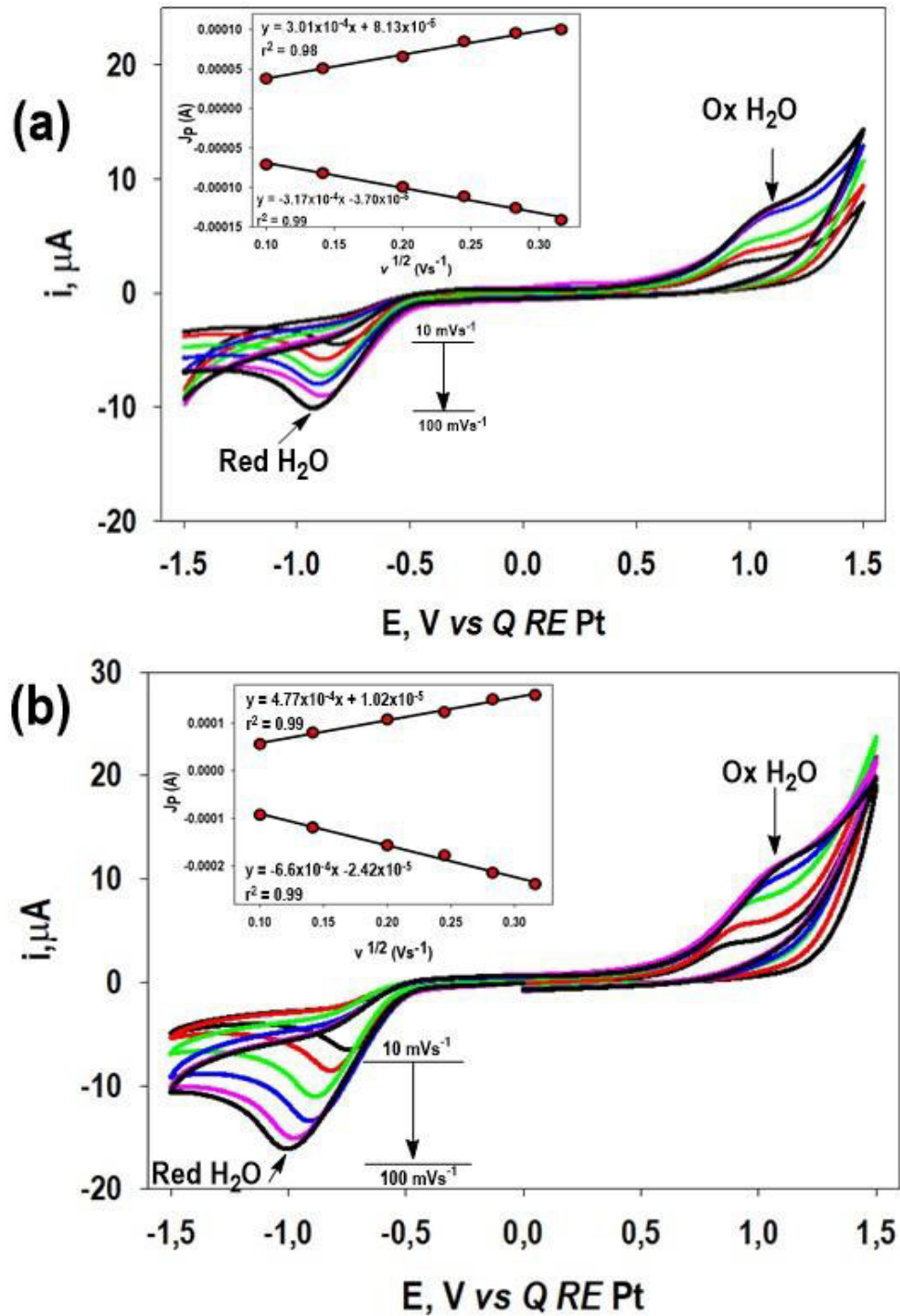
Para resumir los resultados hasta este momento, en la tabla 3.1 que a continuación se presenta las corrientes redox máximas que se registraron en los VC de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a las temperaturas y velocidades de barrido de trabajo.

Tabla 3.1. Corrientes y potenciales registrados en los VC de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre *WE-CV*

Tempe- ratura (°C)	Velocidad de barrido (mVs <sup>-1</sup> )	E red (V) H <sub>2</sub> O	i red (μA) H <sub>2</sub> O	E red (V) LI	i red (μA) LI	E ox (V) H <sub>2</sub> O	i ox (μA) H <sub>2</sub> O	E ox (V) LI	i red (μA) LI	i red max (μA) LI	i red ox (μA) LI
25	10	-1.01	-20.85	-2.14	-19.67	1.18	5.52	1.62	11-51	50	150
	100	-1.03	-6,33	-1.98	-8.97	1.11	6.01	1.72	12.53	-30	42.07
	200	-1.10	-19.04	-2.14	-20.46	1.13	12.26	2.00	31.81	-55	74.25
40	10	-0.83	-5.91	-2.02	-10.09	1.00	4.80	1.33	10.45	-97	227.50
	100	-0.76	-16.12	-2.10	-28.11	1.24	34.97	1.80	63.11	-160.91	358.79
	200	-1.07	-11.12	-2.20	-20.51	1.511	70.67	1.99	84.20	-116.18	327.1

### 3.3.6 Cálculo de la constante de difusión de H<sub>2</sub>O en Cyphos IL 104 en *WE-CV*

Para examinar la actividad electroquímica del agua en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se restringió la ventana de potencial en el rango de -1.5 a 1.5 V en *WE-CV* a diferentes velocidades de barrido (10, 20, 40, 60, 80, 100 mVs<sup>-1</sup>) a las dos temperaturas de este trabajo. En la figura 3.12 se muestran los VC a 25 °C (figura 3.12 (a)) y a 40°C (figura 3.12 (b)). En dichos voltamperogramas se muestra que la reducción de agua se da entre -0.8 a -1.0 V vs *Q RE Pt*, mostrando un desplazamiento de esta señal de reducción conforme se aumenta la velocidad de barrido. Mientras que la oxidación del agua muestra constante su valor de potencial de oxidación a 1.0 V vs *Q RE Pt*. En estos voltamperogramas, se pone en evidencia que el agua actúa como especie electroactiva que colabora a incrementar la conductividad Cyphos IL 104.



Figuras 3.12. Voltametría cíclica a varias velocidades de barrido de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre *WE-CV vs QRE Pt*. (a) 25°C, (b) a 40°C. Insertos en (a) (b) relación lineal entre la velocidad de barrido y la densidad de corriente sobre *WE-CV*, con la ecuación de

Randles-Sevcik

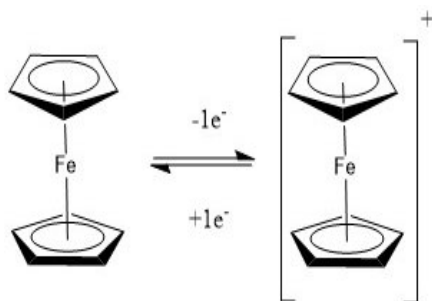


Como la intensidad de la corriente que registran los VC aumenta conforme aumenta la velocidad de barrido, es posible calcular el coeficiente de difusión del agua dentro del líquido iónico. Mediante la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 3.1) se grafica la relación lineal entre la raíz de velocidad de barrido y la densidad de corriente del electrodo al potencial de oxidación y de reducción del agua presente. Las gráficas resultantes de Randles-Sevcik están insertas en las figuras 3.11(a) y 3.12(b) y de ellas se calculó el coeficiente de difusión para el agua dentro de Cyphos IL 104. El valor calculado fue de  $1.35 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el caso de estudio a  $25^\circ\text{C}$  y de  $1.31 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el de  $40^\circ\text{C}$ . En ambas temperaturas se observaron los procesos redox del agua a los mismos potenciales, la diferencia básicamente fue solo en la diferencia de corriente que registran los voltamperogramas. Por ejemplo, se llega a un máximo de corriente de  $-10 \mu\text{A}$  en el VC a  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  en la reducción del agua a  $25^\circ\text{C}$  y de  $-18 \mu\text{A}$  a  $40^\circ\text{C}$ .

Ahora bien, teniendo en cuenta que el agua es una partícula electroactiva, tanto en la Cyphos IL 104 y Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Se estudiará el comportamiento de estas FLI en una sonda redox de un electrón de intercambio con el fin de observar cómo se da el cambio de electrones en el Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

### 3.3.7 Comportamiento electroquímico de ferroceno en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Para comprender como es la transferencia de electrones en la FLI de estudio se analizó el proceso redox en un sistema reversible que es muy utilizado como referencia de transferencia electrónica. Preparando una solución de ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Se opta por la sonda redox de ferroceno debido a que la transferencia electrónica en este sistema es de un solo electrón y es totalmente reversible (reacción 3.6).



Reacción 3.6



En la figura 3.13 se muestran los VC obtenidos al analizar electroquímicamente el par redox  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  en Cyphos IL 104| $\text{H}_2\text{O}$ . En la figura 3.13 (a) se analiza la solución de ferroceno en toda la ventana electroquímica de estudio determinada para Cyphos IL 104, mostrando (en rojo) la región de potencial donde se encuentra la actividad redox del ferroceno. Igualmente, se registran las respuestas electroquímicas, que ya sea han descrito ocurren en el análisis de Cyphos IL 104| $\text{H}_2\text{O}$ , como lo son el proceso redox del agua en la FLI y la descomposición del líquido iónico.

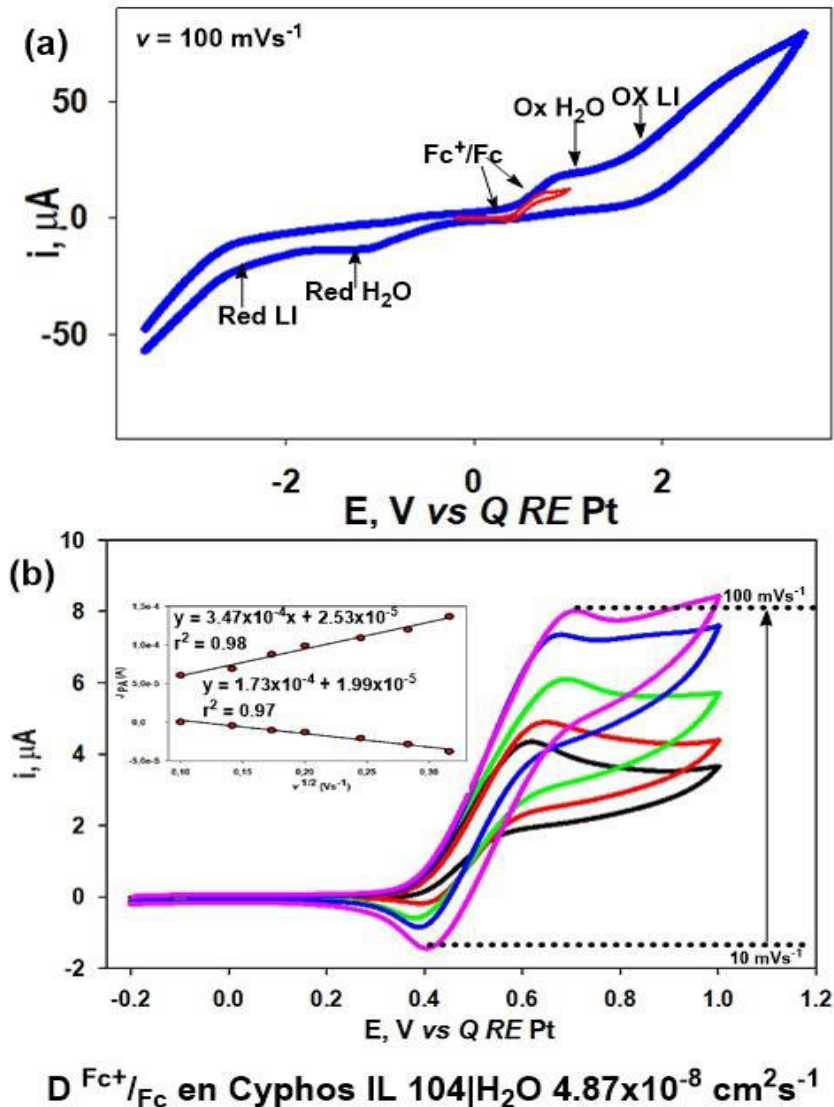


Figura 3.13. Voltamperogramas cíclicos de  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$   $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  Cyphos IL 104| $\text{H}_2\text{O}$  sobre WE-CV vs QRE Pt. (a) VC de  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$   $5 \text{ m mol L}^{-1}$  en toda la ventana electroquímica de Cyphos IL 104| $\text{H}_2\text{O}$   $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ . (b) VC de  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  de Cyphos IL 104| $\text{H}_2\text{O}$  ( $v = 10 - 100 \text{ mVs}^{-1}$ ). Inserto (b) relación lineal entre la velocidad de barrido y la densidad de corriente sobre WE-CV, con la ecuación de Randles-Sevcik





En la figura 3.13 (b) se reduce la ventana de trabajo a la zona de potencial, en donde se da propiamente el proceso redox del ferroceno en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y se analiza este proceso a varias velocidades de barrido. En esta figura se observa como la velocidad de barrido tiene influencia directa, como es de esperarse, en la respuesta de corriente que registra el proceso redox del ferroceno.

Además, cuando se determinan los potenciales a los cuales se da el máximo de corriente, tanto en el pico anódico, como en el pico catódico, se observa que la diferencia de potencial ( $\Delta E_p$ ) entre los procesos de oxidación y de reducción a cada velocidad de barrido seleccionada es mayor a 0.06 V. Dicho valor de  $\Delta E_p$  es el valor esperado como diferencia de potencial en sistemas reversibles de un electrón en medios electroquímicos orgánicos convencionales, pero el valor de  $\Delta E_p$  en este medio de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es mucho mayor debido a su viscosidad (137.52 cP) es mayor a la de muchos medios orgánicos y a la de varios medios de líquidos iónicos que se han empleados en análisis electroquímicos. Esto se ve reflejado en el valor de  $\Delta E_p$  tan elevado y no por ello deja de ser un sistema reversible, aunque si de lenta transferencia del electrón. Los valores, tanto de potencial, como de corriente que se registra en el análisis se muestran en la tabla 3.2.

$\nu$ (mVs <sup>-1</sup> )	E <sub>pa</sub> / V	E <sub>pc</sub> /V	i <sub>pa</sub> /μA	i <sub>pc</sub> /μA	$\Delta E_p$ /V
10	0.62	0.37	5.22	-0.06	0.24
20	0.67	0.39	6.43	-0.56	0.28
60	0.71	0.34	8.53	-1.77	0.37
100	0.65	0.25	9.88	-3.68	0.4

Tanto de la tabla 3.2, como de la figura 3.13 (a y b), se determina el coeficiente de difusión de Fc<sup>+</sup>/Fc en la FLI de estudio, mediante la ecuación de Randles-Sevick (ecuación 3.1). Determinando un coeficiente de difusión de  $4.87 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Este valor de difusión es similar al que se da en el análisis de Fc<sup>+</sup>/Fc en otras familias de LI.



### 3.3.8 Comportamiento electroquímico de la sonda redox de ferroceno metanol en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Se analizó el comportamiento de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O con otra sonda redox, el ferroceno metanol, la cual es muy similar a la estructura química del ferroceno, pero se pretende ver si al tener una cadena de metanol hay mayor afinidad al Cyphos IL 104 y por ende un cambio en el valor del coeficiente de difusión en la FLI. Para esto se utilizó una solución de ferrocenometanol (FcMeOH<sup>+</sup>/FcMeOH) 5 mmol dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a las mismas condiciones de estudio que se utilizaron en Fc<sup>+</sup>/Fc (figura 3.14).

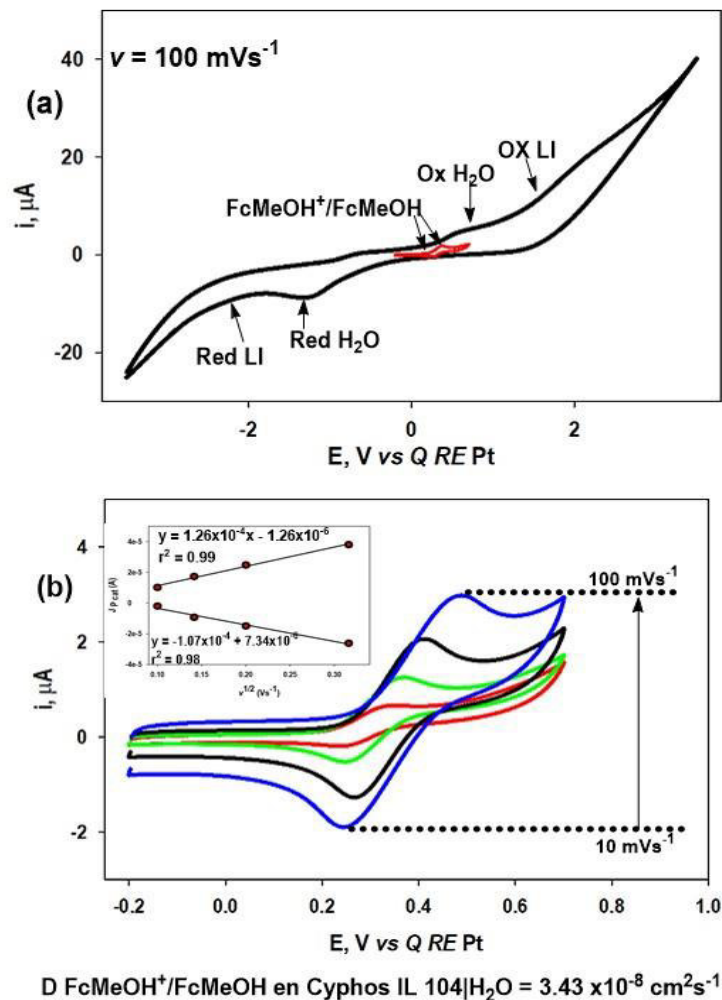


Figura 3.14. Voltamperogramas cíclicos de FcMeOH<sup>+</sup>/FcMeOH 5 mmol dm<sup>-3</sup> Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre WE-CV vs QRE Pt. (a) VC de FcMeOH<sup>+</sup>/FcMeOH 5 m mol L<sup>-1</sup> en toda la ventana electroquímica de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ . (b) VC de FcMeOH<sup>+</sup>/FcMeOH de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O ( $v = 10 - 100 \text{ mVs}^{-1}$ ).



En la figura 3.14(a) se observa en que zona de potencial se da la respuesta electroquímica del FeMEOH dentro de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, al igual que en el caso del ferroceno, se observa la actividad electroquímica propia de la FLI sin interferir con la propia del ferrocenometanol. Por otra parte, en la figura 3.14(b) se muestra la reducción de la ventana de trabajo de -0.2 a 0.8 V con la actividad redox propia de FeMeOH<sup>+</sup>/FeMeOH a diferentes velocidades de barrido (10 – 100 mVs<sup>-1</sup>).

En la tabla 3.3 se muestran los valores de potencial y de corriente correspondientes a los voltamperogramas de la figura 3.13 (b), observando que el potencial de pico anódico (E<sub>pa</sub>) se da a valores de potencial menores de los que se da el E<sub>pa</sub> de ferroceno. Mientras que el potencial de pico catódico (E<sub>pc</sub>) en ambas sondas redox se da a potenciales similares, este cambio de E<sub>pa</sub> se refleja en ΔE<sub>p</sub>, siendo mayores a los que se dan en la sonda de ferroceno.

**Tabla 3.3. FcMeOH<sup>+</sup>/FcMeOH 5 m mol dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O**

$v$ (mVs <sup>-1</sup> )	E <sub>pa</sub> / V	E <sub>pc</sub> /V	i <sub>pa</sub> /μA	i <sub>pc</sub> /μA	ΔE <sub>p</sub> /V
10	0.34	0.25	0.72	-0.14	0.08
20	0.40	0.29	1.22	-0.65	0.11
60	0.47	0.28	1.75	-1.05	0.19
100	0.47	0.24	2.67	-1.85	0.23

Como la corriente es directamente proporcional a velocidad de barrido empleada también puede determinarse el coeficiente de difusión de FeMeOH en esta FLI mediante la ecuación 3.1. Se encuentra un valor de  $3.48 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , el cual se encuentra en el mismo orden que el del ferroceno, por lo que el sustituyente metanol no contribuye a una mayor velocidad en la transferencia transferencia del electrón en el proceso redox de la sonda. Este valor de coeficiente de difusión es tres órdenes ( $10^{-5}$ ) de magnitud mayor a los que se encuentran en solventes orgánicos convencionales (acetonitrilo, dimetilsulfóxido, etc) [11]. Mientras que en este valor de difusión al compararse con otros líquidos iónicos de base catión fosfonio es mucho mayor, por ejemplo, comparándose con el valor obtenido de  $D \text{Fc}^+/\text{Fc}$



tris(pentafluorometil)trifluorofosfato ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{P}$ ), el cual es de  $1.43 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [7]. Por lo que se puede afirmar que la adición de moléculas de agua dentro de Cyphos IL 104 contribuye a mejorar la transferencia electrónica que se da en Cyphos IL 104. Por último, se estudiará la respuesta electroquímica de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre otro electrodo de trabajo (*WE*-Pt) y se comparan con los resultados obtenidos sobre carbón vítreo.

### 3.3.9 Respuesta voltamperométrica de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre *WE*-Pt

En la figura 3.15 (a) se observa que el comportamiento electroquímico de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  es muy similar a la respuesta que se obtiene en Cyphos IL 104 (figura 3.8 (a)) pero registrando una mayor respuesta de corriente en Cyphos IL 104. Por otro lado, en la figura 3.15 (b) se muestra la respuesta de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O variando la velocidad de barrido. En esta comparación se encuentra que los VC son muy similares a  $10$  y  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Cuando se contrasta la respuesta electroquímica de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O en *WE*-Pt con la obtenida en *WE*-CV a las dos temperaturas de estudio (figura 3.15 (c) y 3.15 (d)). Es evidente que en *WE*-Pt no es adecuado para trabajar con Cyphos IL 104, puesto que *WE*-Pt interacciona con el agua presente en Cyphos IL 104 promoviendo la evolución de H<sub>2</sub>. Es de observarse que en ambos electrodos de trabajo se registra al mismo potencial, tanto los procesos redox del agua en Cyphos IL 104, así como a los mismos potenciales se observa la descomposición del líquido iónico.

La evolución de H<sub>2</sub> solo ocurre en el electrodo *WE*-Pt, por lo que el resto del trabajo se realizará sobre el electrodo de *WE*-CV, puesto que este se comporta como un conductor de electrones, sin interactuar con el Cyphos 104.

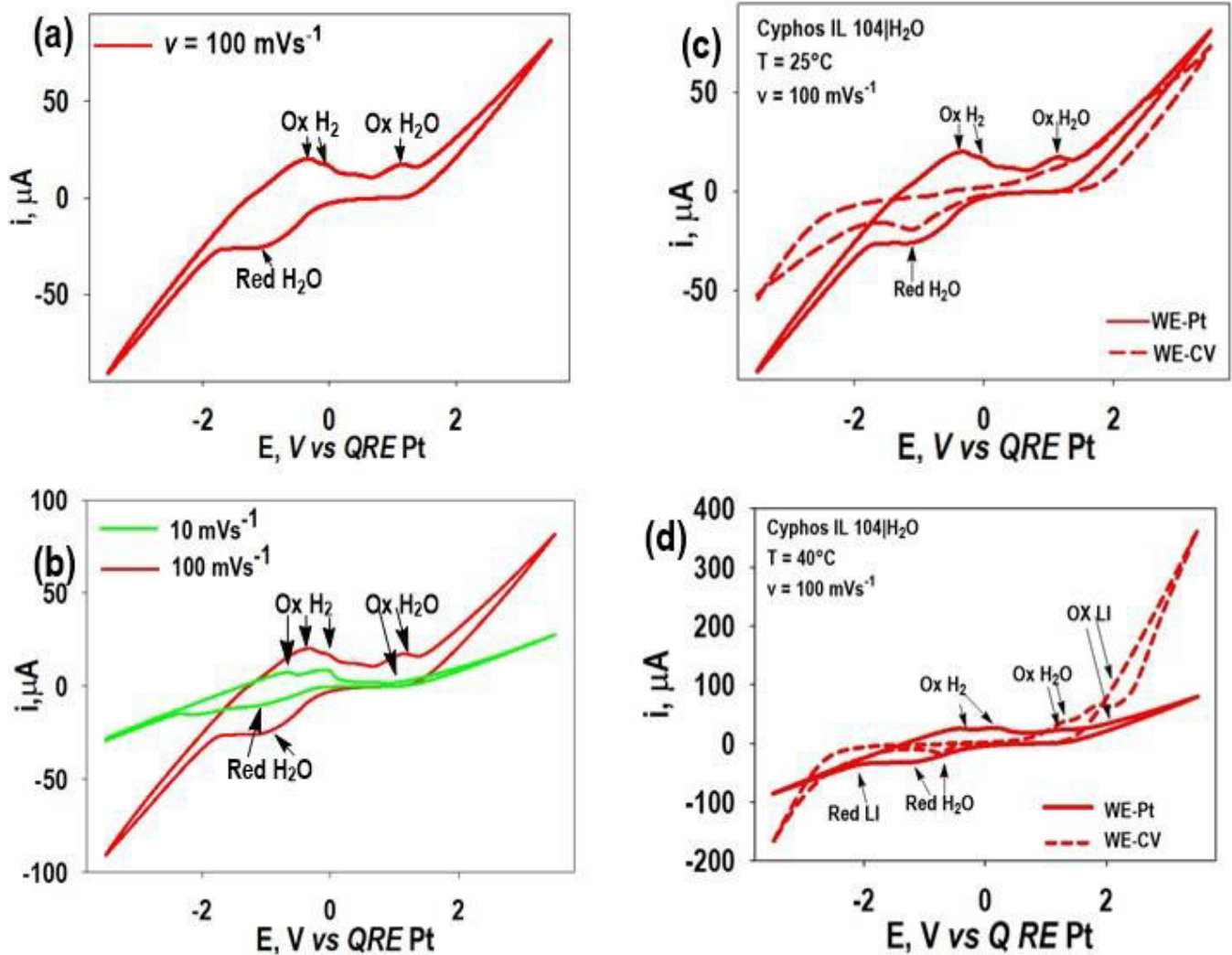


Figura 3.15. Voltamperogramas cíclicos de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre WE-Pt vs QRE Pt a 25°C. (a) VC a 100 mVs<sup>-1</sup>. (b) Comparación entre velocidades 10 y 100 mVs<sup>-1</sup>. (c) Comparación entre material de electrodos a 100 mVs<sup>-1</sup> y (d)Comparación entre material de de electrodo a 10 mVs<sup>-1</sup>.

### 3.4 Conclusiones parciales

No es posible obtener respuestas electroquímicas favorables de Cyphos IL 104 a 25°C y atmósfera abierta. Las respuestas electroquímicas de Cyphos IL 104 favorables se obtienen partir de los 40°C, ya que a esta temperatura las propiedades físicas de Cyphos IL 104 cambian, con un aumento en la conductividad y un descenso de la viscosidad que permiten analizarlo mediante voltametría cíclica a Cyphos IL 104. A la temperatura de 40°C es posible



encontrar la respuesta redox de este líquido iónico. Determinado su potencial de reducción a  $-2.0\text{ V vs } QRE\text{ Pt}$  y su potencial de oxidación a  $2.0\text{ V vs } QRE\text{ Pt}$ . Además, se observó la señal redox del agua presente en Cyphos IL 104. Siendo la señal de reducción del  $\text{H}_2\text{O}$  en Cyphos IL 104 a  $-1.0\text{ V vs } QRE\text{ Pt}$  y la de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  a  $1.0\text{ V vs } QRE\text{ Pt}$ .

Cuando se observa la influencia del electrodo en la respuesta electroquímica que presenta Cyphos IL 104 sobre el electrodo de trabajo se encontró que el *WE*-Pt desarrolla una interacción directa con el agua contenida en el LI. Por lo que este electrodo favorece la evolución de hidrógeno a partir del agua presente, mientras que *WE*-CV actúa solo como un conductor de electrones hacia el LI, por lo que el resto del estudio se realiza sobre este electrodo

Al analizar la influencia de la cantidad de agua presente en Cyphos IL 104 en su respuesta electroquímica se observa que ésta se incrementa conforme el porcentaje de agua presente aumenta. Por lo que se obtiene la mayor corriente de respuesta cuando es del 13% la cantidad de agua presente dentro del Cyphos IL 104.

Se determinó que en  $\text{Cyphos IL 104}|\text{H}_2\text{O}$  la ventana de trabajo es de  $3.97\text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$  y de  $3.89\text{ V}$  a  $40^\circ\text{C}$ , registrando una mayor respuesta de corriente cuando se hacen las VC a  $40^\circ\text{C}$ , con una diferencia de 10 tantos entre las VC que se obtienen a  $25^\circ$  con las de  $40^\circ\text{C}$ , sobre *WE*-CV.

En  $\text{Cyphos IL 104}|\text{H}_2\text{O}$  fue posible determinar el coeficiente de difusión del agua presente mediante voltametría cíclica mediante la ecuación del Randles-Sevick, siendo de  $1.35 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  en  $25^\circ\text{C}$  y  $3.131 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  a  $40^\circ\text{C}$ .

Al analizar el ferroceno en  $\text{Cyphos IL 104}|\text{H}_2\text{O}$  se observa que esta sonda electroquímica muestra actividad dentro de este líquido iónico. El ferroceno muestra su proceso redox completamente, con una diferencia de potencial de  $0.4\text{ V}$ , valor muy grande a los que se muestran en sistemas orgánicos convencionales. Además, se calculó el coeficiente



de difusión ferroceno en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Siendo de  $4.87 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  a 25°C. También se analizó la sonda redox de ferroceno metanol en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, en donde se encuentra que el coeficiente de difusión de FeMeOH en Cyphos IL 104 es de  $3.43 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

Por último, la influencia del electrodo sobre Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se observa que *WE*-Pt interacciona con el agua presente en la FLI promoviendo la evolución de H<sub>2</sub>O, mientras que en el *WE*-CV no sucede esto, por lo tanto, se utilizara este electrodo para continuar con el análisis de las fases de Rh (III) en Cyphos IL 104.

### 3.5 Referencias

- [1] Galinski, Maciej, Lewandowski, Andrzej, & Stepniak, Izabela. (2006). Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(26), 5567-5580. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.016
- [2] Bard pág. 403- falta adecuar referencia del libro a formato APA 6
- [3] Ohno falta adecuar referencia del libro a formato APA 6
- [4] Hsiu, S. I., Tai, C. C., & Sun, I. W. (2006). Electrodeposition of palladium-indium from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 51(13), 2607-2613. doi:10.1016/j.electacta.2005.07.042
- [5] Rao, C. J., Venkatesan, K. A., Nagarajan, K., Srinivasan, T. G., & Rao, P. R. V. (2007). Treatment of tissue paper containing radioactive waste and electrochemical recovery of valuables using ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 53(4), 1911-1919. doi:10.1016/j.electacta.2007.08.043
- [6] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/28612?lang=es&region=MX> (fecha de revision 23 de febrero del 2018).
- [7] Duffy, N. W., & Bond, A. M. (2006). Macroelectrode voltammetry in toluene using a phosphonium-phosphate ionic liquid as the supporting electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 8(5), 892-898. doi:10.1016/j.elecom.2006.03.036
- [8] Latham, J. A., Howlett, P. C., MacFarlane, D. R., & Forsyth, M. (2011). Electrochemical reactivity of trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate ionic liquid on glassy carbon and AZ31 magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, 56(15), 5328-5334. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.142
- [9] Howlett, P. C., Khoo, T., Mooketsi, G., Efthimiadis, J., MacFarlane, D. R., & Forsyth, M. (2010). The effect of potential bias on the formation of ionic liquid generated surface films on Mg alloys. *Electrochimica Acta*, 55(7), 2377-2383. doi:10.1016/j.electacta.2009.11.080
- [10] Kozak, Dmytro, Panigrahi, Mrutyunjay, Grabda, Mariusz, Shibata, Etsuro, & Nakamura, Takashi. (2015). Ferrocene redox in trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis-2,4,4-(trimethylpentyl) phosphinate (Cyphos IL-



104)/ethanol at glassy carbon and platinum working electrodes. *Electrochimica Acta*, 163, 41-47.  
doi:10.1016/j.electacta.2015.02.138

[11] Xiao, Y. K., Zhang, F., Wang, X. H., Chen, Z. Z., & Yu, G. (2005). Electrochemistry behavior and coating performance research about rhodium plating on different substrate metal material. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 15(2), 305-309.

[12] Svant



# CAPÍTULO 4

## Respuesta electroquímica de Rh(III) en Cyphos IL 104

### 4.1 Introducción

En este capítulo se describen algunos trabajos desarrollados en la respuesta electroquímica, tanto del Rh(III) y otros MGP en líquidos iónicos. Esto en virtud de que el Rh(III) se encuentra generalmente en mezcla con otros elementos de esta familia, debido a que el origen de estas soluciones son en su mayoría efluentes industriales.

Además, se presentarán trabajos enfocados en la respuesta electroquímica de Rh(III) y en medio de cloruro. Esto para tener un panorama general del comportamiento electroquímico de este ion metálico y compararlo con la respuesta electroquímica de Rh(III) en Cyphos IL 104.

Conjuntamente, se presentará la respuesta electroquímica de Rh(III) en medio de cloruros y el análisis electroquímico de las FLI de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O obtenidas durante la ELL en el capítulo 2.

#### 4.1.1 Respuesta electroquímica de MGP en medio de líquidos iónicos

En este tema en particular dentro de la electroquímica se encuentran los estudios realizados por Jayakumar y col. [1] que se enfocan en la respuesta electroquímica del Pd(II) en el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (bmimCl) que exhibe al ser analizado mediante voltametría cíclica. Al realizar el barrido de potencial encuentran un prominente pico de reducción a -0.61 V (*vs QRE Pd*), el cual atribuyen a la reducción de Pd (II) a Pd(0), además de presentar dos ondas de oxidación a -0.26 V y 0.31 V (*vs QRE Pd*). Además de estudiar mediante cronoamperometría y potenciometría el proceso de nucleación y crecimiento de un depósito de paladio sobre sobre carbón vitreo. Finalizando este trabajo



con la determinación del coeficiente de difusión de Pd(II) en bmimCl, el cual calculan en el orden de  $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Posterior a este trabajo. Estos mismos autores otro reporte, en el cual presentan el análisis por voltametría cíclica de la respuesta electroquímica en conjunto de Ru(III), Rh(III) y Pd(II) en bmimCl sobre varios electrodos de trabajo [2], encontrando los procesos propios de reducción para cada ion metálico presente. Al estudiar los procesos de electrodeposito de estos metales. Se determinó que no fue posible realizar el electrodeposito de rutenio en este líquido iónico en particular. Mientras que si fue posible co-depositar paladio y rodio en este estudio. Recuperándose poco más del 80% del paladio presente, mientras que de Rh (III) se electrodeposito el 30% del metal presente, determinado que es complicado hacer un depósito individual de rodio en bmimCl.

Además, Jayakumar y col. presentan un reporte puntual de la actividad electroquímica de Rh(III) bmimCl sobre electrodo de CV [3]. Mediante voltametría cíclica se determinó una sola onda de reducción. Pasando de Rh(III) a Rh(0) a  $-0.48 \text{ V}$  (*vs QRE Pd*) en un solo paso de reducción, aunque también está presente una pequeña onda de oxidación a  $-0.1 \text{ V}$  (*vs QRE Pd*). Cuando el estudio voltamperométrico cíclico se repite aumentando las velocidades de barrido se observa un desplazamiento notable en dirección negativa, lo cual es indicativo de que la reducción de rodio es irreversible. También intentan el electrodeposito de rodio sobre un electrodo de acero inoxidable, obteniendo resultados de baja eficiencia Faradaica (20 – 25 %). Además de determinar el coeficiente de difusión para Rh(III) en bmimCl en el orden de  $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Por último, se cita el trabajo realizado por Gu y col. [4] en el que se describe el comportamiento electroquímico de Rh(III) y Pd(II) en el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida [EMIm][NTf<sub>2</sub>] sobre electrodo de platino. En este estudio fue posible determinar mediante voltametría cíclica los potenciales a los cuales se da la reducción de estos iones metálicos en este LI en particular, siendo  $E^{\text{Pd}}_{\text{Pd}^{+2}} = 0.69 \text{ V}$  y  $E^{\text{Rh}}_{\text{Rh}^{+3}} = 0.39 \text{ V vs QRE Ag}/[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ , con una diferencia en los potenciales de reducción de  $0.74 \text{ V}$ , sugiriendo que es posible realizar en este medio de LI el depósito selectivo de estos metales.



Aun cuando se realizó una extensa búsqueda bibliográfica sobre reportes del comportamiento electroquímico de Rh(III) en líquidos iónicos, no se han encontrado muchos trabajos que hagan mención particular a este ion metálico, además del de Jayakumar y col. [3]. Rh(III) se encuentra por lo general en presencia de otros iones metálicos. Si bien son pocos los trabajos de investigación y desarrollos tecnológicos que se han realizado en la recuperación de los MGP en líquidos iónicos vía electroquímica estos reportes son útiles para describir los fenómenos que ocurren en el sistema de este estudio en particular (Rh(III) en Cyphos IL 104), de esta manera se contribuye al desarrollo de esta área tan puntual del conocimiento.

Si bien se han presentado algunos trabajos destacables en la respuesta electroquímica de Rh(III) en conjunto con Pd(II) u otros iones metálicos el fin último de éstos estudios siempre será el potencial económico que se derivan de recuperar estos metales de las soluciones de desecho resultantes de las diversas aplicaciones ya establecidas de los MGP. Durante el desarrollo de estos procedimientos conforme pasan el tiempo proponen procesos electroquímicos de menor tiempo, con mayor eficiencia en la recuperación de los iones metálicos, de pocos pasos de operación y de ser posible a bajo costo. Lo cual ha derivado también en procesos de recuperación de iones metálicos mediante la combinación de técnicas de recuperación, como la ELL y las técnicas electroquímicas en la recuperación de iones metálicos de alto valor económico. Estos procedimientos se detallarán con mayor profundidad en el capítulo 4.

#### 4.1.2 Comportamiento electroquímico de Rh(III) en medios de cloruros

Si bien hay diversos intentos por recuperar electroquímicamente rodio, nos centraremos en los trabajos que se enfocan en la discusión del comportamiento electroquímico de este ion metálico, particularmente los que se centran en la respuesta que presenta Rh (III) en medio de cloruros.



En particular se tratará el trabajo de Pletcher y Urbina [5], en donde se observan el comportamiento electroquímico de Rh(III) en medio acuoso con NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> como electrolito soporte, sobre electrodo de carbón vítreo (figura 4.1). En este reporte se observa que el rodio electroquímicamente se reduce en un solo paso de reducción vía tres electrones (reacción 4.1) a -0.31V vs SCE (saturated Calomel electrode, siglas en inglés de electrodo saturado de Calomel).

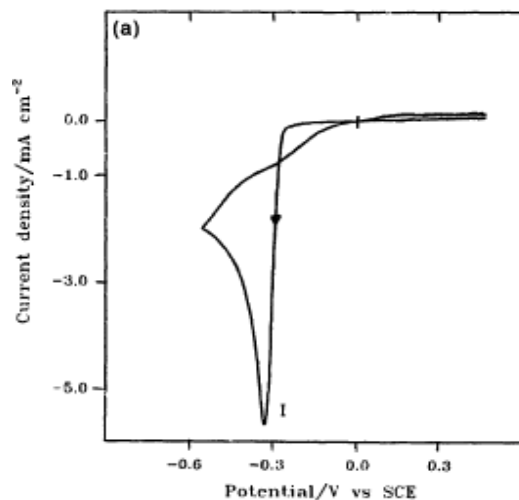


Figura 4.1. Voltamperograma cíclico de Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> (10 m mol dm<sup>-3</sup> en 1 mol dm<sup>-3</sup> en NaCl (pH 3.9) en WE-CV vs SCE. Potencial negativo límite a -600mV a  $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$  [5].



Además, estos autores también realizan el electrodeposición de rodio sobre carbón vítreo aplicando corriente constante de 0.1 mA cm<sup>-2</sup>, durante 150 segundos. En el análisis SEM de estos depósitos (figura 4.2) se observa la formación de capas de semiesferas que se acumulan sobre el sustrato de CV.

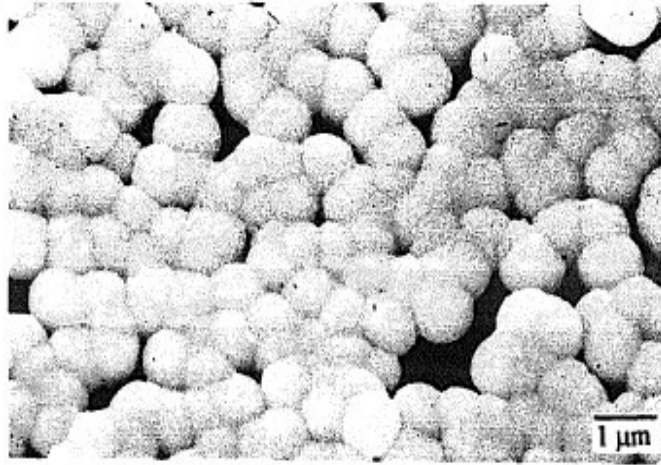


Figura 4.2. Microfotografía de rodio depositado sobre electrodo de carbón vítreo a corriente constante de  $0.1 \text{ mAcm}^{-2}$  durante 150 minutos, con una solución de  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  en  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $\text{pH} = 4$  [5].

Otro trabajo sobre el comportamiento electroquímico de Rh(III) en cloruros, es el de Merch y col [6]. En el cual analiza la reducción de  $\text{RhCl}_3$   $0.75 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH} 3$ , sobre la superficie de la superficie del electrodo de oro, En este electrodo el cual se registran dos picos de reducción, el primero a  $-0.07 \text{ V vs Ag/AgCl}$  el cual es referente a la reducción de rodio vía tres electrones para su crecimiento bidimensional sobre la superficie del electrodo ( $\text{Rh}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{Rh}_{2D}^0$ ), mientras que el segundo pico de reducción a  $-0.31 \text{ V vs Ag/AgCl}$  se atribuye igualmente a la reducción de rodio vía tres electrones, pero en este caso referente al crecimiento tridimensional del depósito de rodio sobre el electrodo de oro ( $\text{Rh}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{Rh}_{3D}^0$ ). El análisis voltamperométrico de rodio de este estudio muestra en la figura 4.3. Otro resultado que muestran es, que de acuerdo al diagrama de especies de Rh(III) en medio de cloruros, todos los complejos de Rh(III)-Cl pueden reducirse catódicamente a  $-0.28 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , obteniendo depósitos tridimensionales sobre el electrodo de oro, dependientes en crecimiento del tiempo de electrólisis, finalmente hicieron un cálculo del coeficiente de difusión de Rh(III) en este medio, calculando una constante de valor  $3.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

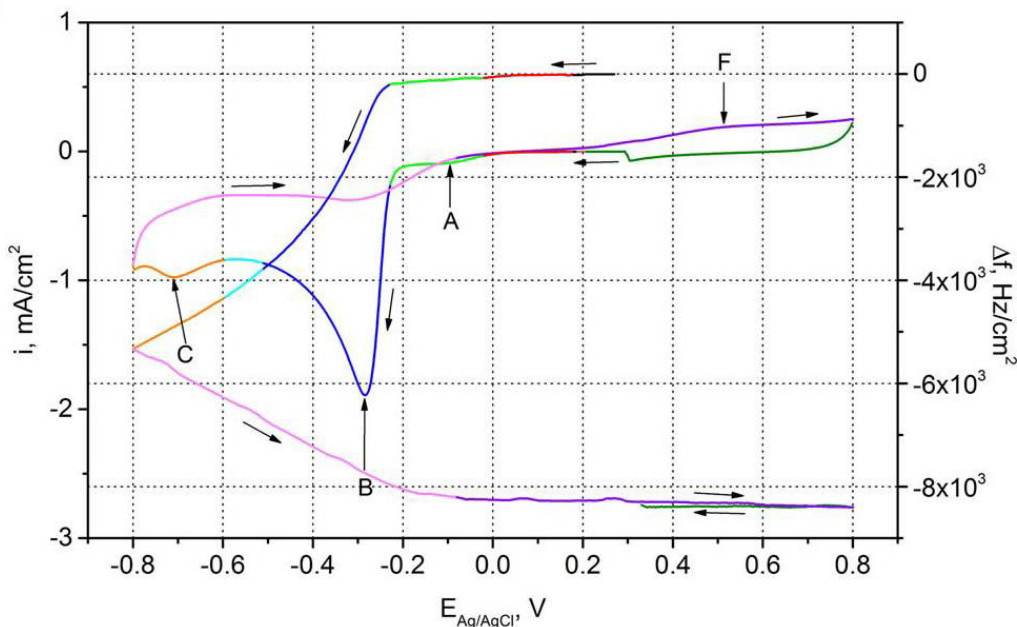


Figura 4.3 Voltametría cíclica de  $\text{RhCl}_6$   $0.75 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 3 en electrodo de oro Au, RE Ag/AgCl ( $T=25^\circ\text{C}$ ) a  $\nu = 40 \text{ mVs}^{-1}$  [11].

Ahora bien, después de citar algunos de los trabajos del comportamiento electroquímico de Rh (III) en algunos líquidos iónicos y en medio acuoso, se abordará el comportamiento del Rh (III) en trihexil(tetradecil)fosfonio bis.2,4,4-trimetilpentilfosfinato (Cyphos IL 104), nuestro medio de extracción y medio electrolítico.

En base a esto, en este capítulo se expondrán los resultados obtenidos del análisis de rodio (III) en el siguiente orden: Primeramente, se presenta la respuesta electroquímica de Rh(III) en medio de  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  para tener referencia del comportamiento de la reducción del rodio. Seguido por la respuesta electroquímica que exhibe el Rh(III) presente en el medio de Cyphos IL 104| $\text{H}_2\text{O}$ , ya que este LI es nuestro agente extractante en el capítulo dos y en este capítulo actuará como nuestro medio electrolítico. Como un tercer punto se exponen los resultados obtenidos en el análisis electroquímico de las fases de líquido iónico de extracción resultantes de los procesos ELL de Rh(III). Finalmente, se muestran los resultados obtenidos en los electrodepositos de rodio en Cyphos IL 104 a partir de las fases de líquido iónico obtenidas en los procesos de ELL de Rh(III).



## 4.2 Metodología

### 4.2.1 Análisis electroquímico de Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup>

Para tener una referencia del comportamiento electroquímico que exhibe el Rh (III), se preparó una solución de rodio 400 mg dm<sup>-3</sup> en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup>. Se escoge ésta concentración de HCl debido a que de acuerdo con su diagrama de especies (figura 2.4), la especie de rodio predominante en medio de cloruros es el complejo octaédrico RhCl<sub>5</sub><sup>-2</sup>, especie de acuerdo con el trabajo de Pletcher y Urbina [5] es susceptible a presentar una respuesta electroquímica en sentido catódico, además de que esta especie de Rh(III) es la que presenta mayor rendimiento de extracción de rodio mediante la técnica ELL con Cyphos IL 104 [15].

Las soluciones de Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> se analizan mediante voltametría cíclica en un arreglo muy similar al ya descrito en el capítulo 3 en la figura 3.2, con la diferencia de que el electrodo de referencia es un electrodo de Ag/AgCl. El barrido de potencial parte en sentido catódico, partiendo de 0 V a -0.9 V vs Ag/AgCl y regresando al potencial de origen a varias velocidades de barrido (20, 40 y 100 mVs<sup>-1</sup>).

### 4.2.2 Análisis electroquímico de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Al igual que en el capítulo 3 se utiliza una celda de tres electrodos en cada medición electroquímica con un gramo de la fase de líquido iónico cargada con Rh(III) a analizar por experimento (figura 4.4). Se emplea como electrodo de trabajo carbón vítreo (*WE-CV*), un alambre de platino como electrodo de quasi-referencia (*QRE Pt*) y como contraelectrodo otro alambre de platino. Se empleó nuevamente la voltametría cíclica para el análisis electroquímico de estas fases de líquido iónico. Se parte en sentido catódico de 0 a -3.5 V, invirtiendo el potencial para continuar el barrido de -3.5 a 3.5 V, para finalmente recorrer de 3.5 y regresar a 0 V. El barrido de potencial se realiza a 100 mVs<sup>-1</sup>.

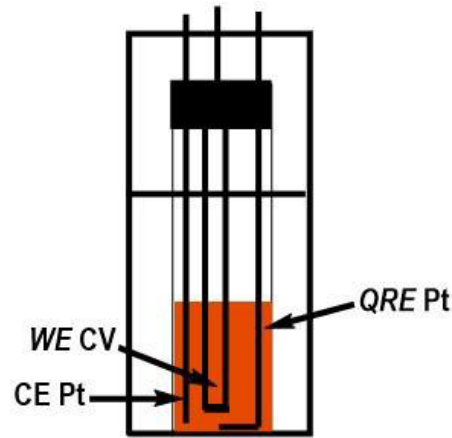


Figura 4.4. Esquema de celda electroquímica de análisis de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Una vez determinado el potencial al cual se da la reducción del rodio en Cyphos IL 104 se realizaron varios electrodepósitos a potencial constante en varias FLI de Rh(III) sobre electrodo de carbón vítreo y sobre placas de grafito. En la figura 4.5 se da un esquema general del análisis electroquímico en las FLI con Rh(III) presentado en este capítulo.

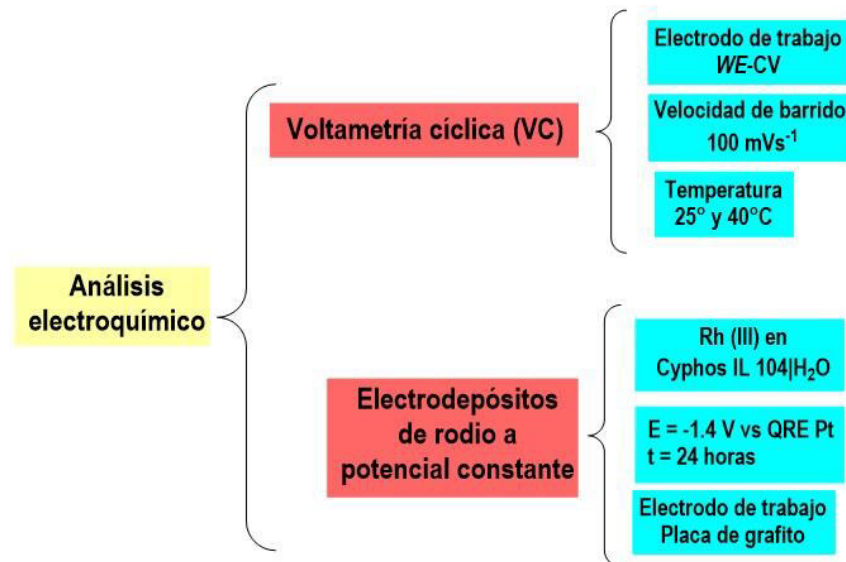


Figura 4.5. Esquema general de análisis de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O





### 4.3 Resultados y discusión

#### 4.3.1 Respuesta electroquímica de Rh(III) en medio de cloruros

En la figura 4.6 se muestra la voltametría cíclica de Rh(III)  $400 \text{ mg dm}^{-3}$  en HCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  a varias velocidades de barrido, observando que la reducción de rodio en este medio se da en un solo paso de reducción a un potencial de  $-0.65 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , análogamente a lo reportado por Pletcher y col. [5] y ejemplificado en la reacción 4.1. Se puede observar que en el medio de HCl la respuesta de corriente que se registra es mucho mayor a la que se registra a las mediciones que se han realizado en el medio de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, llegando a un orden de los mili Amperes (mA).

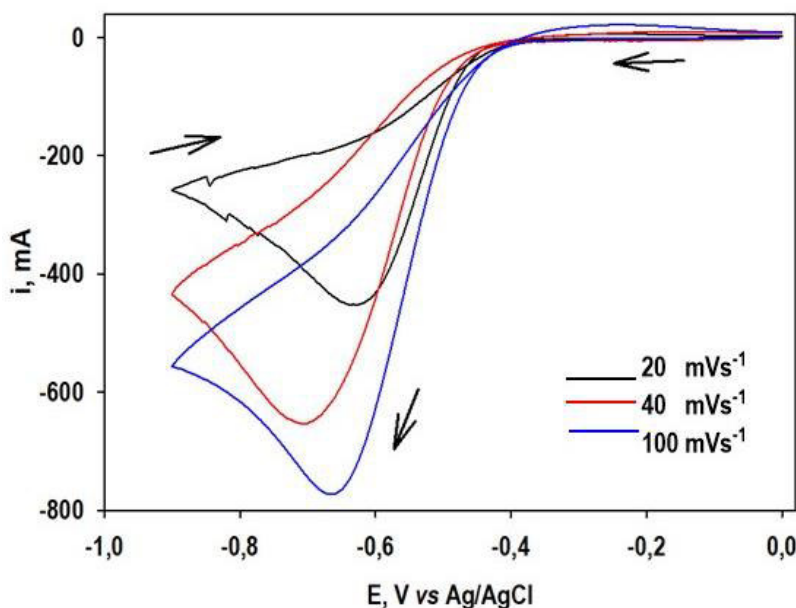


Figura 4.6. Voltametría cíclica de Rh(III)  $400 \text{ mg dm}^{-3}$  en HCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  a varias velocidades de barrido. Sobre WE- CV, de 0 V a  $-0.9 \text{ V vs Ag/AgCl}$

Ahora bien, que se ha descrito el comportamiento electroquímico del Rh(III) en HCl y se continuará con los resultados obtenidos del análisis electroquímico de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O



### 4.3.2 Voltametría cíclica de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre WE-CV

Al analizar electroquímicamente las FLI de Rh (III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 25°C (figura 4.7 (a)). Se observa que durante el barrido de potencial en sentido catódico se encuentra un potencial de reducción a -1.4 V vs *QRE Pt*, el cual pertenece a la reducción de rodio.

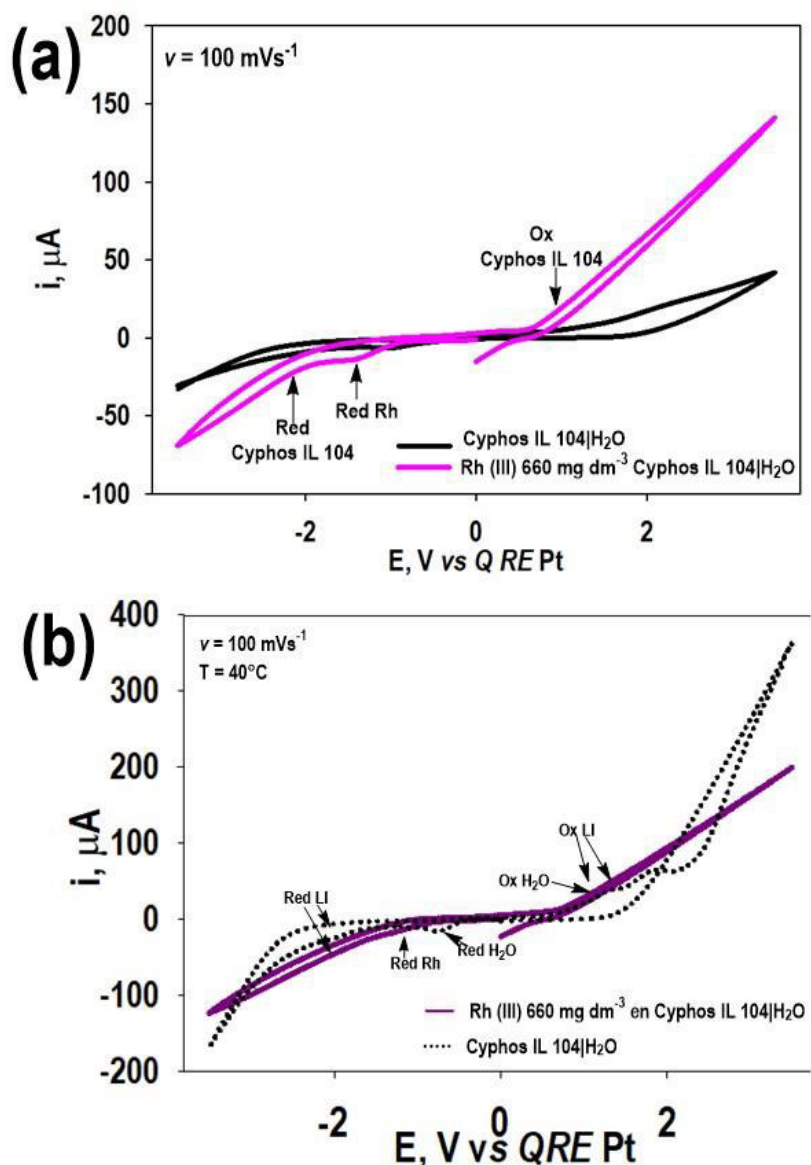


Figura 4.7. Voltametría cíclica de Rh (III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104 a  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  (a) a 25°C, (b) a 40°C. sobre WE- CV vs *QRE Pt*



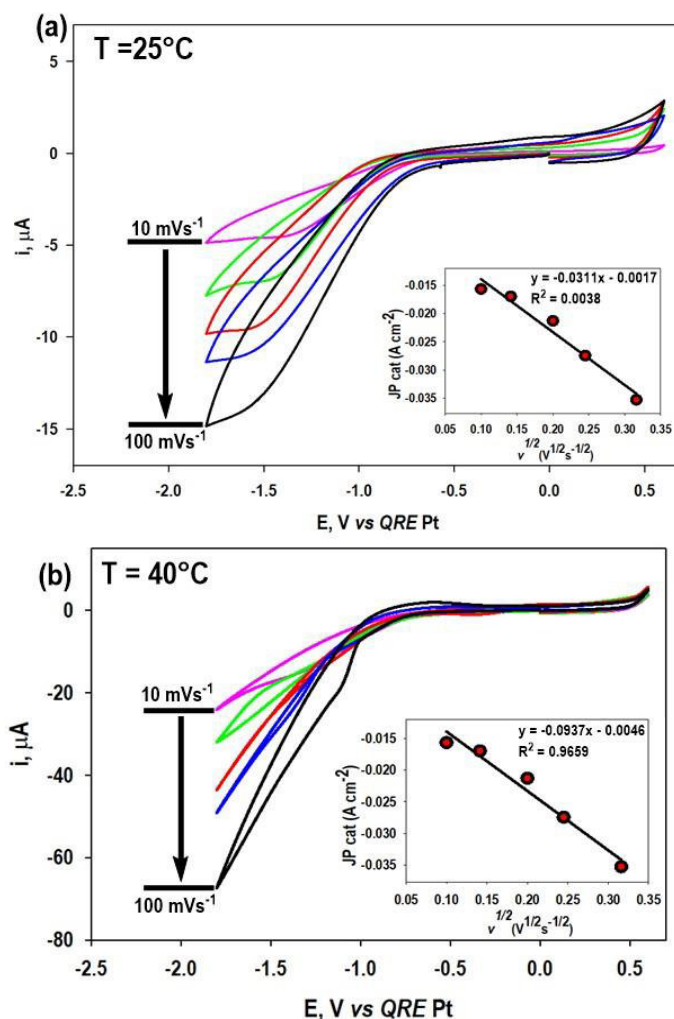
Al seguir con el barrido de potencial se detecta la reducción del líquido iónico a  $-2.0$  V vs  $QRE$  Pt. Cuando se invierte el potencial de barrido no se observa alguna señal de oxidación más allá que la que presenta el Cyphos IL 104 a  $2.0$  V vs  $QRE$  Pt, sin pasar por una señal de oxidación atribuible a algún proceso de oxidación propio del rodio. Cuando se compara este VC con el de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O no se observa una señal de reducción a  $-1.4$  V vs  $QRE$  Pt. Por lo que se puede afirmar que la señal de reducción a  $-1.4$  V vs  $QRE$  Pt corresponde a la reducción del rodio presente en la fase de líquido iónico. Cuando se realiza el VC de de Rh (III)  $660$  mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a  $40^{\circ}\text{C}$  (figura 4.7 (b)) se observa que también está presente la señal de reducción de rodio a  $-1.4$  V vs  $QRE$  Pt. Aunque es menos evidente dicha señal al contrastarlo con la fase de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a esta temperatura.

Al analizar los voltamperogramas de las figuras 4.7 (a) y 4.7 (b) la reducción electroquímica de rodio se da en un solo paso de reducción vía tres electrones (reacción 4.1), de acuerdo a lo visto por Urbina [5] y Merch [6] en el análisis de la reducción de rodio en medio de cloruros. Por lo que es posible afirmar que la reducción de rodio en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O ocurre en un solo paso de reducción vía tres electrones, al igual que sucede con los trabajos de Pletcher y Urbina [5] de Rh(III) en medio de cloruros.

Además, es necesario mencionar que las FLI de Rh (III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O no muestran una respuesta electroquímica significativa a la presencia de agua dentro de las FLI procedentes del proceso de ELL. Durante el proceso de extracción, mostrado en el capítulo dos, se calculó el porcentaje de agua presente en las FLI de extracción de Rh (III), determinándose que en las muestras con Rh (III)  $660$  mg dm<sup>-3</sup> contienen  $7.06$  % de agua dentro de la FLI, como es baja la cantidad agua presente durante el proceso de extracción de Rh (III), éstas no muestran respuesta electroquímica propia del agua en Cyphos IL 104, aún con el incremento de la temperatura. Por lo que en el análisis de las fases de líquido iónico con Rh (III) solo se observa la reducción de rodio y la reducción del Cyphos IL 104 en cuanto a procesos catódicos. El único proceso anódico que se observa es en la oxidación del LI a  $2.0$  V vs  $QRE$  Pt.

4.3.3 Estudio por voltimetría cíclica de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O *WE-CV*.  
Cálculo de la constante de difusión de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Una vez determinado el potencial de reducción de rodio, se analizó este proceso a diferentes velocidades de barrido (10 - 100 mVs<sup>-1</sup>), haciendo un barrido de potencial de 0 V a -1.6 V, invirtiendo el potencial para llegar a 0.5 V y regresar nuevamente a 0 V; a las dos temperaturas de estudio. En la figura 4.8 se muestra la respuesta electroquímica obtenido de la FLI de Rh (III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 25°C (fig. 4.8 (a)) y 40 °C (fig. 4.8 (b)). En estos voltamperogramas se observa una sola señal de reducción a -1.4 V vs *QRE Pt*, la cual es propia de la reducción electroquímica de rodio (reacción 4.1).



Figuras 4.8. Voltametría cíclica a varias velocidades de barrido de Rh(III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre *WE-CV*. (a) 25°C, (b) a 40°C. Inserto (a) y (b) relación lineal entre la densidad de corriente registrada en *WE-CV* a la reducción de rodio y la velocidad de barrido.



Al observarse la respuesta típica de incremento en la corriente conforme, aumenta la velocidad de barrido impuesta y considerando que la reducción es irreversible, la ecuación 4.1 [8] (es una adecuación de la ecuación de Randles-Sevick (ecuación 3.1) correlaciona la corriente de pico de reducción con la velocidad de barrido para un proceso de transferencia electrónica irreversible.

$$i_p = (3 \times 10^5) [(1 - \alpha) n_a]^{1/2} n A D_{\text{Rh(III)}}^{1/2} c v^{1/2} \quad (\text{ecuación 4.1})$$

Los valores de velocidad de barrido y la corriente que se registran al potencial de reducción, son graficados en los insertos de la figuras 4.8 (a) y 4.8 (b) y con ellos se determina que el coeficiente de difusión de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 25°C es  $4.95 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , mientras que el de Rh(III) a 40°C es de  $4.50 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Estos valores son de un orden y dos órdenes de magnitud respectivamente menores a los que presenta el agua dentro de Cyphos IL 104 ( $1.35 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 25°C y  $1.31 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Este resultado es indicativo de que el Rh(III) en Cyphos IL 104 toma más tiempo en llegar a superficie del electrodo y realizar su proceso de reducción del que le toma en agua. Ahora que se ha observado el comportamiento electroquímico de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se observará la influencia de la concentración de Rh(III) dentro de este líquido iónico.

#### 4.3.4 Influencia de la concentración de Rh(III) en la respuesta electroquímica en Cyphos IL 104

Las diversas FLI obtenidas durante la ELL de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O fueron analizadas electroquímicamente con el objetivo de observar si hay relación directa entre la cantidad de rodio presente en Cyphos IL 104 y si existe respuesta electroquímica. En la figura 4.9 se analiza en la ventana de trabajo ya determinada para el análisis de Cyphos IL 104 con varias FLI a menores a Rh(III) de  $660 \text{ mg dm}^{-3}$ , fase de la cual ya se ha citado que muestra con claridad actividad electroquímica de Rh(III).

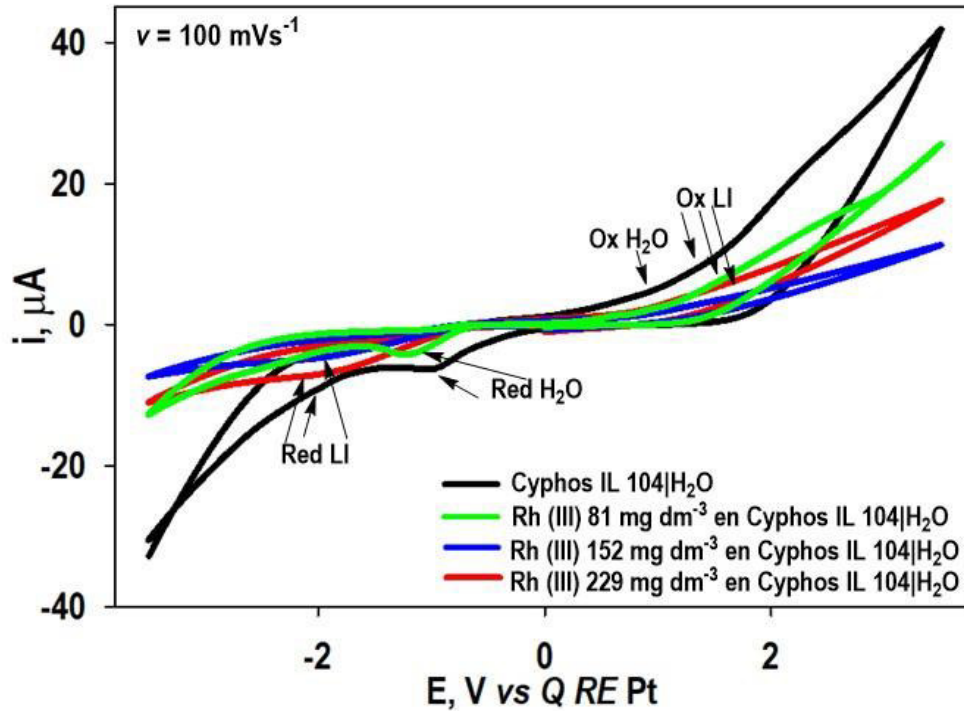


Figura 4.9 Voltametría cíclica a varias concentraciones de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  a 25°C sobre *WE*- CV de -3.5 V a 3.5 V vs *QRE Pt*

En estos voltamperogramas se observa que a las concentraciones analizadas de Rh(III) (81, 152, 229 mg dm<sup>-3</sup>) a -1.4 V vs *QRE Pt* no hay evidencia de reducción de rodio a ese potencial. Sin embargo, si se observan los potenciales de reducción (-2.0 V vs *QRE Pt*) y oxidación (.2.0 V vs *QRE Pt*) de Cyphos IL 104 en estos voltamperogramas. Por lo que se puede afirmar que a estas concentraciones de Rh(III) no es posible obtener una respuesta electroquímica de rodio en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, por lo que es necesario que exista un mayor contenido de Rh(III) en las FLI de extracción para que se obtenga una buena respuesta electroquímica, como ocurre en la FLI de Rh(III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. En base a estos resultados de actividad electroquímica de rodio, que se continuarán los estudios electroquímicos de electrodeposición de rodio con la FLI de Rh(III) 660 mg dm<sup>-3</sup>.



#### 4.4 Conclusiones parciales

Al realizar el VC de Rh(III) 400 mg dm<sup>-3</sup> en HCl 0.1 mol dm<sup>-1</sup> se observó que el proceso de reducción ocurre en un solo paso irreversible vía tres electrones a -0.65 V vs Ag/AgCl sobre electrodo de carbón vítreo.

La VC de las FLI de Rh (III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, exhiben el rodio en este medio de líquido iónico se reduce a -1.4 V vs *QRE* Pt, igualmente en un solo paso de reducción irreversible vía tres electrones.

Se determinó el coeficiente de difusión de Rh (III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 25°C, el cual es 4.95x10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> y a 40°C es de 4.50x10<sup>-8</sup>cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, por lo que se puede afirmar que la difusión de rodio hacia el electrodo en este medio de líquido iónico es muy lenta, inclusive con el incremento de la temperatura.

Al realizar el análisis electroquímico de Rh (III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a varias concentraciones, no fue posible observar un comportamiento electroquímico evidente de Rh (III) a concentraciones menores a la de 660 mg dm<sup>-3</sup>, por lo que estudio electroquímico de estas FLI se realiza principalmente a esta concentración.

#### 4.5 Referencias

[1] Jayakumar, M., Venkatesan, K. A., & Srinivasan, T. G. (2007). Electrochemical behavior of fission palladium in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Electrochimica Acta*, 52(24), 7121-7127. doi:10.1016/j.electacta.2007.05.049

[2] Jayakumar, M., Venkatesan, K. A., Srinivasan, T. G., & Rao, P. R. V. (2009a). Electrochemical behavior of ruthenium (III), rhodium (III) and palladium (II) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 54(26), 6747-6755. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.043

[3] Jayakumar, M., Venkatesan, K. A., & Srinivasan, T. G. (2008). Electrochemical behavior of rhodium(III) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 53(6), 2794-2801. doi:10.1016/j.electacta.2007.10.056

[4] Gu, Shuai, Wang, Xin-Peng, Wei, Yue-Zhou, & Fang, Bai-Zeng. (2015). Electrochemical behavior of Pd(II) and Rh(III) in EMIm NTf<sub>2</sub> ionic liquid. *Nuclear Science and Techniques*, 26(1), 97-101.



[5] Pletcher, D., & Urbina, R. I. (1997). Electrodeposition of rhodium .1. Chloride solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 421(1-2), 137-144. doi:10.1016/s0022-0728(96)04844-9

[6] Mech, K., Zabinski, P., & Kowalik, R. (2014). Analysis of Rhodium Electrodeposition from Chloride Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(9), D458-D461. doi:10.1149/2.1101409jes

[7] Benguerel, E., Demopoulos, G. P., & Harris, G. B. (1996). Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions: A critical review. *Hydrometallurgy*, 40(1-2), 135-152. doi:10.1016/0304-386x(94)00086-i

.Davis, J. H., & Fox, P. A. (2003). From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition. *Chemical Communications*(11), 1209-1212. doi:10.1039/b212788a

[8] de Leon, C. P., Kulak, A., Williams, S., Merino-Jimenez, I., & Walsh, F. C. (2011). Improvements in direct borohydride fuel cells using three-dimensional electrodes. *Catalysis Today*, 170(1), 148-154. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.010



# CAPÍTULO 5

## Técnicas de recuperación de rodio. Procesos de des-extracción y electrodeposición de rodio

### 5.1 Introducción

En este capítulo se presentarán algunos trabajos que se centran en la recuperación de metales del grupo del platino combinando metodologías de extracción líquido – líquido y técnicas electroquímicas de electrodeposición. Si bien los trabajos en conjunto de estos métodos son pocos y no son dirigidos a recuperar rodio, ya que esta área está en desarrollo los trabajos que se citarán proveen de información para proponer una metodología de recuperación de rodio a partir de la ELL con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

El trabajo experimental en este capítulo se divide en dos partes. Primeramente, mostrarán los resultados obtenidos en la recuperación de rodio mediante electrodeposición directa en las FLI de Rh (III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Continuando con los resultados del proceso de des-extracción líquido-líquido (Des-ELL) de Rh(III) a diferentes condiciones de trabajo, logrando la transferencia de Rh(III) a la fase de des-extracción con HCl. Para después realizar la recuperación de rodio mediante electrodeposición en las fases de cloruros de des-extracción resultantes.

En la segunda parte del trabajo experimental de este capítulo se estudia una muestra de efluente industrial de la industria automotriz en el proceso de ELL con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. y posteriormente las FLI de extracción son analizadas electroquímicamente mediante voltametría cíclica para conocer su respuesta.



### 5.1.1 Procesos de recuperación de MGP por ELL-electrodepósito

Uno de los trabajos pioneros en la recuperación de MGP de ELL-Electrodepósito fue propuesto por Jayakumar y col. del 2009 [1]. Dicho reporte se enfoca en la recuperación de Pd(II) en medio de ácido nítrico mediante la extracción con el líquido iónico nitrato de tri-n-octilmetilamonio (TOMAN) al  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  en cloroformo, en volúmenes iguales de FLI y fase acuosa con el objetivo de recuperar Pd(II) proveniente de efluentes desecho de reactores nucleares. La recuperación de paladio mediante este procedimiento es del 60% de eficiencia. Las FLI de extracción al ser exploradas electroquímicamente mediante voltametría cíclica, muestran que Pd(II) exhibe un potencial de reducción a a Pd(0) a  $-0.5 \text{ V vs } QRE \text{ Pd}$ . El electrodepósito de paladio en este medio de TOMAN es posible, sometiendo estas soluciones a la aplicación de un potencial constante de reducción durante 35 horas.

Posteriormente, Kumaresan y col. [2] siguiendo en esta línea de investigación determinaron modificar el medio de TOMAN con 1,3-diisopropil benceno (DIPB), formando una nueva FLI ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  TOMAN +  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  TBP/DIBP). En este proceso de ELL-electrodepósito se encontraron mayores rendimientos de extracción de Pd(II) en función de la concentración de  $\text{HNO}_3$  de fase acuosa, determinado la mayor eficiencia de extracción a  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{HNO}_3$ . Mientras que el análisis por voltametría cíclica mostró que la reducción de paladio continúa siendo a  $-0.5 \text{ V vs } QRE \text{ Pd}$ , pero su electrodepósito efectivo a potencial constante se dio a  $-0.7 \text{ V vs } QRE \text{ Pd}$ . Por lo que la FLI ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  TOMAN +  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  TBP/DIBP) puede remplazar a la FLI TOMAN  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  en cloroformo para este proceso.

Nuevamente, el grupo de Jayakumar y col. [3] en 2011, continuando con la recuperación de MGP mediante ELL-Electrodepósito. Se estudiaron las propiedades del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (bmimCl) como intercambiador de iones durante el proceso de ELL y el medio electrolítico para la recuperación en conjunto de Ru(III), Rh(III) y Pd(II). La metodología que reportan indica que paladio puede separarse mediante extracción selectiva utilizando TOMAN/cloroformo y recuperarse por electrodepósito directo en esta fase de extracción. Dejando en la fase de de BmimCl Rh(III)



y Rh(III). En cuanto al electrodeposición de estos metales en bmimCl siempre se dió en este orden Pd > Rh ~ Ru. El depósito de paladio tiene una eficiencia cercana al 80%, mientras que el de rodio se da en mucha menor proporción ~20%. Si bien no se han encontrado hasta el momento de la redacción de este documento un trabajo puntual de la recuperación de rodio mediante ELL – electrodeposición, los trabajos con paladio y con Rh (III) y Ru (III) en conjunto, sirven para orientarnos en la interpretación de los resultados que se obtienen en el estudio de recuperación de rodio mediante esta metodología.

## 5.2 Metodología de recuperación de rodio

### 5.2.1 Condiciones experimentales para el electrodeposición de rodio en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Para el electrodeposición de rodio en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se emplean las soluciones de rodio de concentración máxima que se obtuvieron durante el proceso de ELL, siendo éstas las que se obtuvieron a Rh(III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Se aplicó un potencial constante de -1.4 V vs *QRE* Pt como potencial constante durante 24 horas a 25°C. Esto en un arreglo de celda electroquímica muy similar al utilizado durante el análisis electroquímico por voltametría cíclica, en donde el electrodo de trabajo es una placa de grafito de dimensiones de 1 x 1 cm. En la figura 5.1 se ejemplifica como es el arreglo de celda electroquímica para el electrodeposición de rodio.

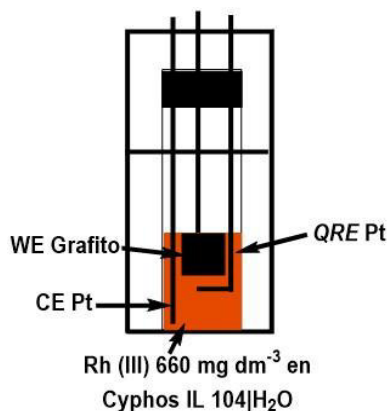


Figura 5.1. Celda electroquímica utilizada en electrodeposición de rodio



Terminado el tiempo de la aplicación del potencial constante de reducción las placas de grafito son retiradas de la celda, y enjuagadas con isopropanol y acetona con el objetivo de retirar el Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O que se encuentre sobre la superficie de la placa. Una vez libre de líquido iónico, los depósitos resultantes en las placas de grafito fueron igualmente analizadas en microscopía SEM-EDS, para evaluar la morfología del depósito de rodio obtenido.

### 5.2.2 Condiciones de des-extracción de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Se realizaron tres series de des-extracción de Rh(III) de las FLI. La primera serie, consistió en poner en contacto un volumen de 1000 mg dm<sup>-3</sup>, con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Las FLI que se crearon son des-extraídas con tres concentraciones de HCl 0.1, 1, 5 mol dm<sup>-3</sup> que se pusieron en contacto durante 30 minutos en una relación de volúmenes de FLI con fase acuosa de 1:2.

Para la segunda serie de des-extracción de rodio prepararon varias soluciones ácido clorhídrico y de ácido sulfúrico como medio de des-extracción (1 - 7 mol dm<sup>-3</sup>), poniendo en contacto la FLI de Rh(III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O con las fases de des-extracción que se prepararon para este fin. El tiempo de contacto constó de 2 horas en una relación de volúmenes fase acuosa con FLI de 1:2.

También se hizo una tercera serie de extracciones en las cuales se varió el tiempo de contacto entre la fase de líquido iónico y la fase de des-extracción de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7 mol dm<sup>-3</sup> (5 - 240 minutos).

### 5.2.3 Condiciones experimentales para el electrodepósito de rodio en medio de cloruros

Las soluciones resultantes de la des-extracción de rodio en medio de cloruros son sometidas a un proceso de electrodepósito para recuperar el rodio presente. Al igual que en



el capítulo 3 se utiliza una celda electroquímica de tres electrodos que consta de un electrodo de trabajo de carbón vítreo (*WE-CV*), uno de referencia de plata/cloruro de plata y un contra electrodo de referencia de platino, aplicando un potencial constante de  $-0.65$  V vs Ag/AgCl durante una hora.

El depósito de rodio sobre *WE-CV* en medio de cloruros es un punto de referencia a la morfología que adquiere el rodio durante procesos de electrólisis y esta morfología depende del medio en el cual se realiza el depósito. Por lo que los depósitos resultantes se analizan mediante microscopía electrónica de barrido con dispersión de electrones y con espectroscopía de difracción de rayos X (SEM-EDS).

#### 5.2.4 Control analítico de Rh(III)

Se analiza la presencia de Rh(III) e y migración del Rh(III) a la fase orgánica mediante el análisis de las fases acuosas resultantes los procesos, tanto de ELL como de Des-ELL mediante espectroscopía de absorción atómica (AAAnalyst 200). Al igual que en el capítulo 2, se construyó una curva de calibración de acuerdo con la ley de Beer con un intervalo lineal de 0 a  $20 \text{ mg dm}^{-3}$ , con la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 1% a las soluciones a medir en AA para eliminar interferencias químicas. La recuperación de rodio, mediante ELL-des-ELL y electrodeposición se puede resumir en la figura 5.2.

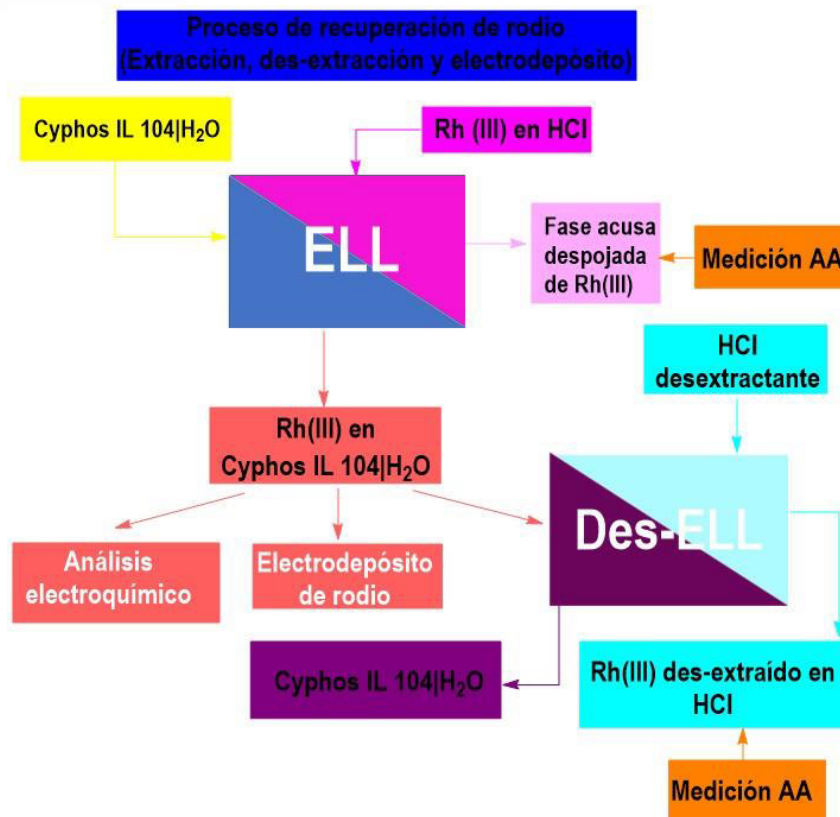


Figura 5.2. Esquema general de recuperación de rodio

### 5.2.5 Condiciones para la ELL y estudio electroquímico de rodio proveniente de muestras reales con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Para la ELL de Rh(III) de las muestras reales provienen de efluentes de una industria dedicada a la fabricación de convertidores catalíticos. De estas muestras se conocía que poseen alto contenido de rodio y paladio en un medio de ácido clorhídrico concentrado, por lo que era necesario cuantificar el contenido de dichos iones metálicos en solución en primer lugar. Como estos efluentes fueron almacenados en contenedores durante un largo tiempo, se sedimentaron sus componentes, por lo que para empezar su tratamiento fue necesario filtrar estas muestras. Una vez que se separó una porción líquida de estas muestras, se cuantificó la presencia de los iones de interés en solución y después las muestras reales se sometieron a un proceso ELL con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a las mismas condiciones con las que se separó Rh(III) con este LI en el capítulo 2.



Las fases de extracción que se obtienen, tanto las acuosas, como las de líquido iónico reciben un tratamiento particular. Las fases acuosas resultantes del proceso de ELL del efluente son analizadas mediante AA para cuantificar la cantidad de rodio que fue extraído con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Mientras que las FLI resultantes, son analizadas mediante voltametría cíclica en la celda electroquímica descrita en el capítulo 3 para determinar el comportamiento electroquímico de las muestras reales extraídas con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. El trabajo realizado en extracción y análisis electroquímico de rodio de las muestras reales se resume en la figura 5.3.

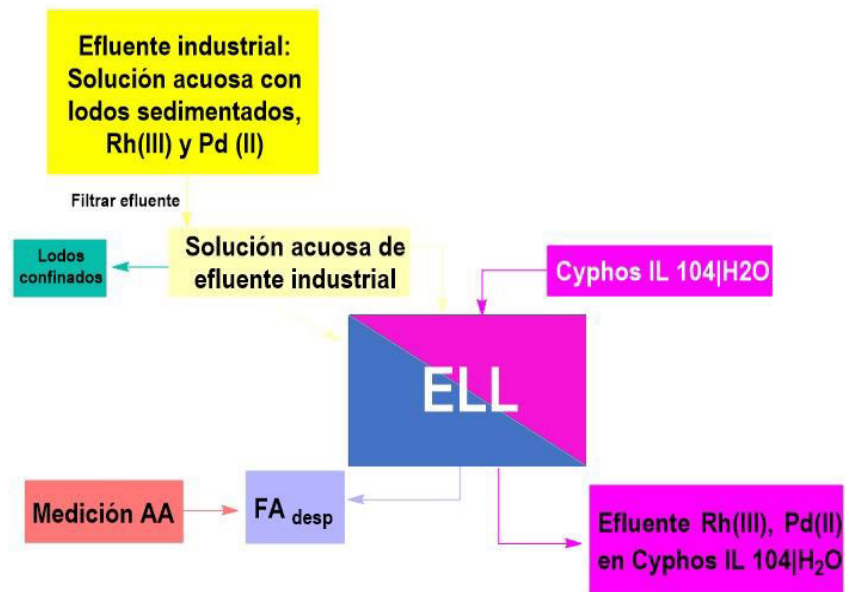


Figura 5.3. Esquema general de la ELL-Electrodeposición en la recuperación de rodio de efluentes industriales

### 5.3 Resultados y discusión

#### 5.3.1 Electrodeposición de rodio en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O

Como se explicó en el apartado 5.2.1 las FLI de Rh(III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O son sometidas a un potencial constante de -1.4 V vs *QRE* Pt durante 24 horas sobre electrodo de carbón vítreo. Los depósitos encontrados se exponen en la figura 5.4.



En la figura 5.4 (a) se puede observar la microfotografía obtenida de SEM para el electrodeposito de rodio a una amplificación de 1000X. En esta se observa una superficie muy rugosa y una superficie muy lisa, a simple vista no se puede diferenciar cual es el depósito. Cuando se hace una imagen contrastando colores por elemento (figura 5.4 (b)) se observa que en las zonas lisas de la imagen figura 5.4 (a) se encuentra el rodio que se ha depositado, mientras que las zonas rugosas, son la morfología propia del grafito que se utilizó como electrodo de trabajo para la obtención del electrodeposito. Ahora bien, en la figura 5.4 (c) se hace un acercamiento de otra zona de la placa de grafito, donde se encontraba el electrodeposito de rodio. En esta figura se observa con mejor claridad la morfología del rodio metálico obtenido mediante la aplicación del potencial constante de  $-1.7 \text{ V vs } Q \text{ RE Pt}$ . observando que el depósito de rodio tiene la apariencia de una capa delgada de poca rugosidad.

El análisis elemental EDS (figura 5.4 (d)) se puntualizó en las zonas que las microfotografías figuras 5.4 (b) y (c) muestran la presencia de rodio. En el EDS se observa la presencia también de otros elementos, como fósforo, oxígeno, cloro, y carbón, los cuales pueden atribuirse su presencia a los elementos que conforman la estructura del Cyphos IL 104.

La cantidad de rodio que fue depositado sobre la superficie del electrodo no fue la esperada, pues solo se concentró en ciertas grietas que poseía el electrodo de placa de grafito, es necesario continuar el estudio de técnicas electroquímicas a partir de la ELL de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O para proponer un tratamiento de recuperación eficiente de rodio vía ELL-electrodeposito.



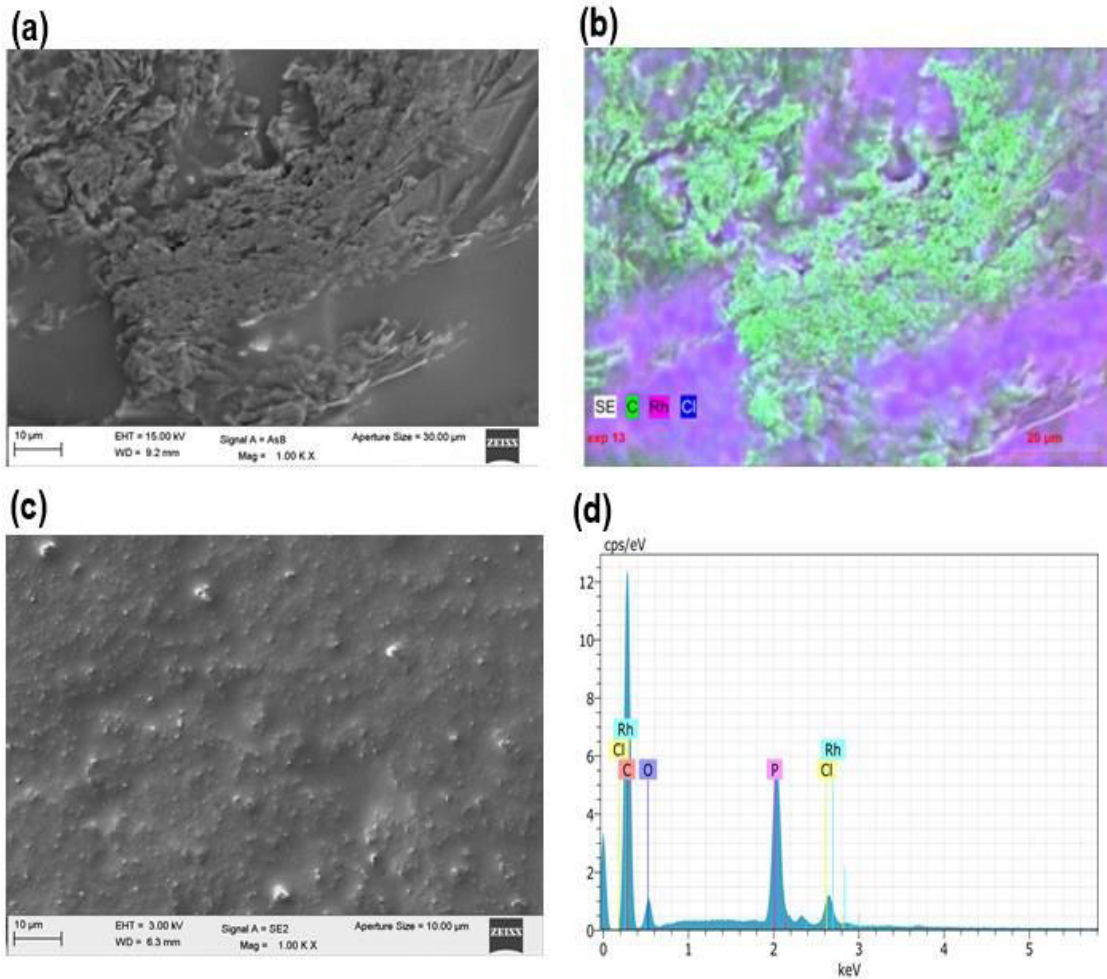


Figura 5.4. SEM/EDS de rodio sobre placa de grafito. (a) Microfotografía SEM a 1000x. (b) Microfotografía SEM a 1000x contrastando elementos, en rosa rodio, en verde carbono. (c) Microfotografía SEM a 1000X puntualmente sobre la superficie de rodio depositado. (d) Análisis elemental por EDS de la placa de grafito con electrodeposito de rodio

### 5.3.2 Des-extracción de Rh(III) de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O con HCl

Los resultados de des-extracción de Rh(III) de la primera serie muestran primeramente que la cantidad de Rh(III) extraída por Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O no es la misma para los tres casos de ELL, siendo entre 700 y 600 mg dm<sup>-3</sup>. Ahora bien, la cantidad de rodio extraído durante el proceso de des- extracción fue posible observar que conforme aumenta la concentración HCl, aumenta la concentración de Rh(III) que pasa a la fase de Cyphos IL 104



a la fase de HCl de des-extracción. Aun así, se determinaron rendimientos bajos del proceso de des-extracción, siendo que el mayor porcentaje se encontró cuando se utiliza la concentración de  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl. En la tabla 5.1 se resume los resultados de esta primera serie de extracción.

**Tabla 5.1 Des-extracción de Rh(III) con HCl, primera serie**

Rh(III) FA inicial ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	Rh(III) FA despojo $\text{mg dm}^{-3}$	[Rh(III)] Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O $\text{mg dm}^{-3}$	% Extracción
9993.1	227.1	766	77.13
	358.3	634.8	63.92
	330.5	662.6	66.72
[HCl] FA de desextracción	Rh (III) FA de des- extracción $\text{mg dm}^{-3}$	[Rh (III)] Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O $\text{mg dm}^{-3}$	% de desextracción
0.1	1	765	0.26
1	76.6	692.7	19.91
5	208.8	566.7	53.84

En base a los resultados de esta primera serie de extracción, en donde se observó que conforme hay mayor cantidad de des-extracción con el aumento en la concentración de HCl des-extractante, por lo que la concentración del ácido se estudia en mayor profundidad en la segunda serie de des-extracción.

En la segunda serie de des-extracción de Rh(III) se estudió en función de la concentración del des-extractante. Para esto, se usó HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se partió de una concentración de Rh(III)  $660 \text{ mg dm}^{-3}$  en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. En donde se observó que en ambos medios ácidos el rodio es recuperado. Si bien, la des-extracción de rodio aumenta conforme aumenta la concentración de HCl (figura 5.5), hay una baja en el valor de des-extracción de rodio cuando se llega a la concentración de  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  como des-extractante. Mientras que para la des-extracción de rodio con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el máximo valor de recuperación se obtiene a  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  (figura 5.6). Por lo que tanto, se puede afirmar que los porcentajes de recuperación para ambos metales son moderados con los dos medios ácidos analizados.



Los valores obtenidos de des-extracción de HCl en esta segunda serie de des-extracción se resumen en la tabla 5.2 y se muestra la tendencia de la concentración de HCl como agente des-extractante de rodio presente en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

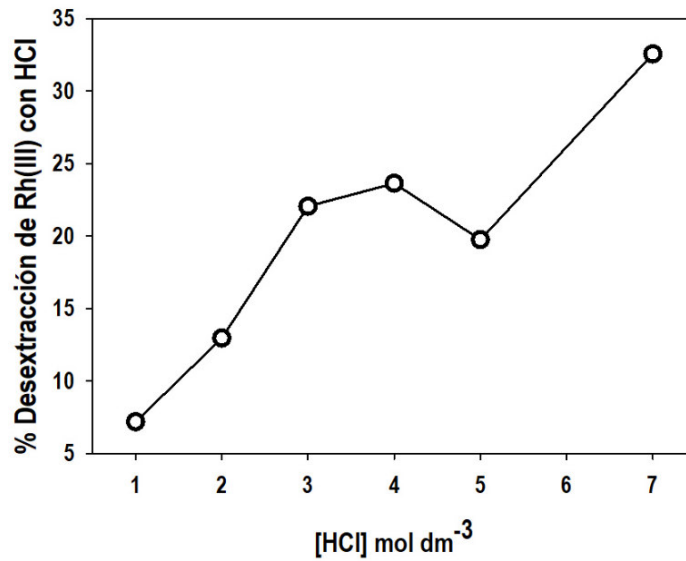


Figura 5.5. Porcentaje de des-extracción de Rh(III) en función de la concentración del ácido clorhídrico

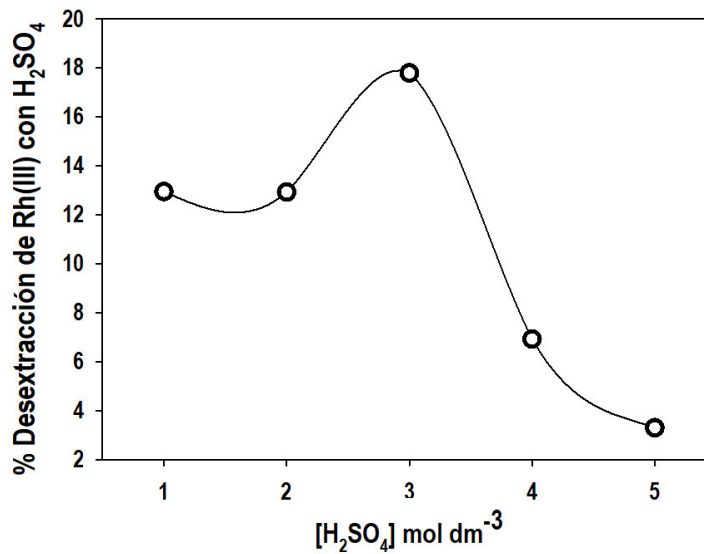


Figura 5.6. Porcentaje de des-extracción de Rh(III) en función de la concentración del ácido sulfúrico

**Tabla 5.2 Segunda serie de des-extracción de Rh(III), en función de la concentración del des-extractante**

<b>HCl como agente des-extractante</b>				
<b>[Rh(III)] Cyphos IL 104 H<sub>2</sub>O mg dm<sup>-3</sup></b>	<b>Concentración de HCl des-extracción (mol dm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Rh(III) FA de des- extracción mg dm<sup>-3</sup></b>	<b>[Rh (III)] Cyphos IL 104 H<sub>2</sub>O mg dm<sup>-3</sup> después de des-extracción</b>	<b>% de desextracción</b>
660	1	44.2	615.80	7.17
	2	75.7	584.30	12.95
	3	119.25	540.75	22.05
	4	126.15	533.85	23.63
	5	108.85	551.15	19.75
	7	162.1	497.90	32.56
	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como agente des-extractante</b>			
<b>[Rh(III)] Cyphos IL 104 H<sub>2</sub>O mg dm<sup>-3</sup></b>	<b>Concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> des- extracción (mol dm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Rh(III) FA de des- extracción mg dm<sup>-3</sup></b>	<b>[Rh (III)] Cyphos IL 104 H<sub>2</sub>O mg dm<sup>-3</sup> después de des-extracción</b>	<b>% de desextracción</b>
660	1	64.71	595.29	12.94
	2	64.60	595.40	12.92
	3	88.91	571.09	17.78
	4	34.60	625.4	6.92
	5	16.50	643.5	3.3

Ahora bien, como la mayor cantidad de rodio es des-extraído a 7 mol dm<sup>-3</sup> se prueba el proceso de des-extracción de rodio en función del tiempo de contacto entre las fases de extracción y la del des-extractante a esta concentración de HCl en particular. Los resultados de la tercera serie de des-extracción muestran que la mayor cantidad de rodio recuperado se obtiene a los 240 minutos (4 horas) de tiempo de contacto, estos resultados son expuestos en la figura 5.7 y la tabla 5.3.

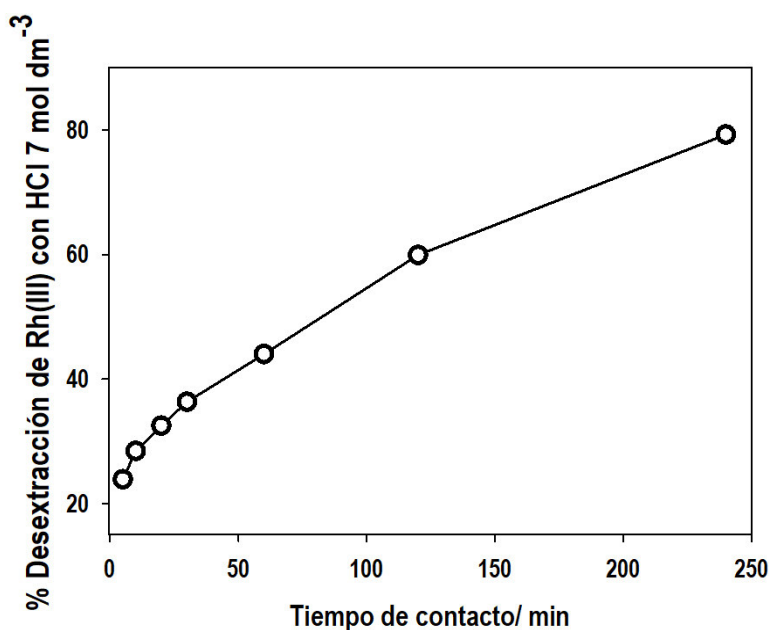


Figura 5.7. Porcentaje de des-extracción de Rh(III) en función del tiempo de contacto

**Tabla 5.3 Des-extracción de Rh(III) con HCl 7 mol dm<sup>-3</sup>, en función del tiempo de equilibrio**

[Rh(III) Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O] mg dm <sup>-3</sup>	Tiempo de contacto de desextracción t/min	[Rh(III) Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O] mg dm <sup>-3</sup> de des-extracción	[Rh(III)] HCl 7 mol dm <sup>-3</sup> des-extracción	% Desextracción
10	5	8.08	1.10	23.91
	10	7.87	1.31	28.46
	20	7.69	1.50	32.51
	30	7.37	1.64	36.34
	60	7.16	2.02	44.01
	120	6.31	2.70	59.92
	240	5.44	3.57	79.28

Ahora bien, que se han presentado los resultados de las tres series de des-extracción de rodio con HCl de este trabajo, podemos afirmar, que el rodio es recuperado con HCl en función de la concentración de este ácido, siendo la mayor a 7 mol dm<sup>-3</sup>. Mientras que, en función del tiempo, el mayor porcentaje de recuperación de rodio se da cuando el tiempo de contacto es de 480 minutos (4 horas), siendo del 79 %. Por lo que dejar más tiempo en



contacto las FLI y HCl no es necesario para aumentar la cantidad de rodio que pudiera ser des-extraído.

Una vez presentado los resultados pertenecientes a la recuperación de rodio mediante la des-extracción de Rh(III) con HCl, se presentarán los resultados pertenecientes a la recuperación de rodio mediante electrodeposición en medio de cloruros.

### 5.3.3 Electrodeposición de rodio en medio de cloruros

En el capítulo 4 se determinó el potencial de reducción para rodio en medio de cloruros a  $-0.65\text{ V vs Ag/AgCl}$ . Por lo que se realizó su electrodeposición aplicando tal potencial durante 60 minutos sobre electrodo de carbón vítreo.

En la figura 5.8 (a) se observa la microfotografía obtenida de SEM para el electrodeposición de rodio a una ampliación de 26x, en esta imagen se observa que la superficie de CV está completamente cubierta de rodio en gran cantidad. Se pone en mayor evidencia el depósito de rodio cuando se contrastan los colores en la imagen 5.8 (b).

Mientras que en la figura 5.8 (c) cuando se hace un acercamiento puntual a 400x en el electrodeposición de rodio se observó cómo se va aglomerando la cantidad de rodio que se deposita sobre la superficie del electrodo. Durante el análisis elemental EDS (figura 5.8 (d)) en el electrodo se demostró que efectivamente la presencia de rodio es abundante sobre el *WE-CV*.

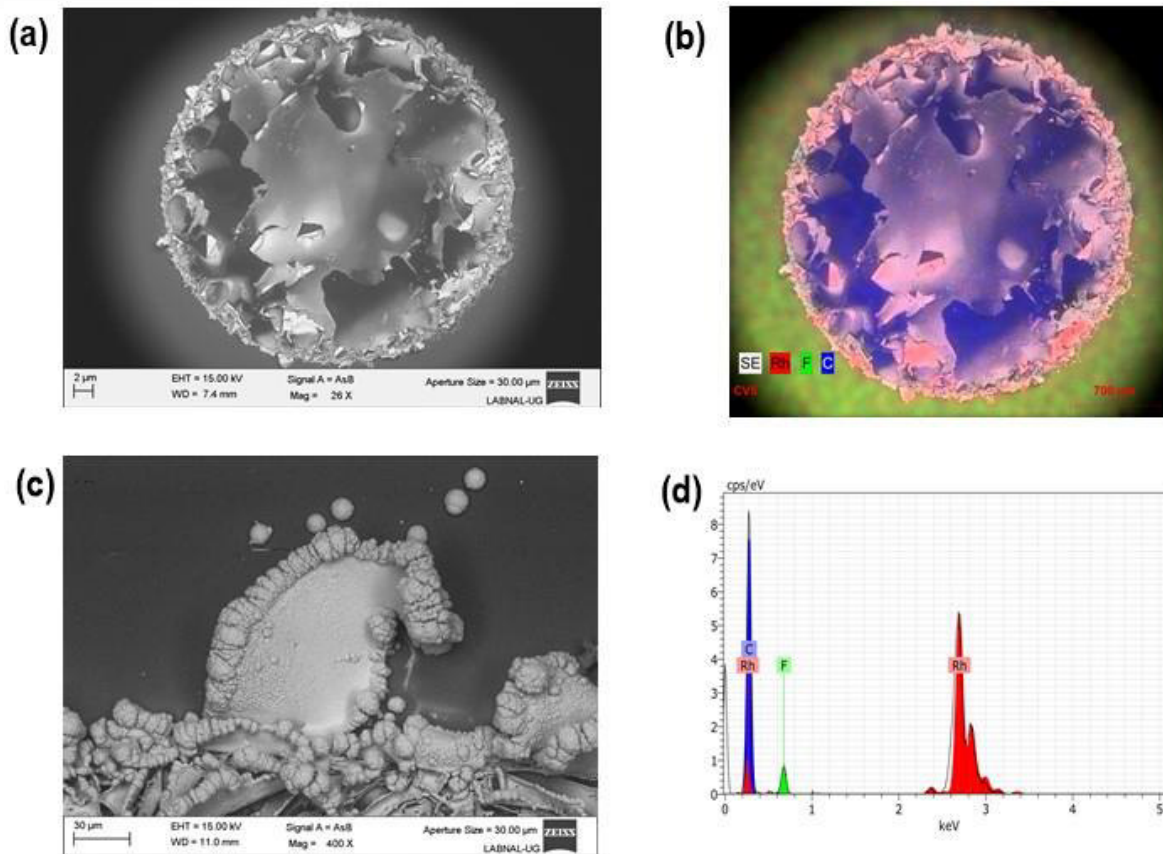


Figura 5.8. SEM/EDS de rodio sobre *WE-CV*. (a) Microfotografía SEM a 26x. (b) Microfotografía SEM a 26x contrastando elementos, en rosa rodio, en azul carbono, (c) Microfotografía SEM a 400X puntualmente sobre la superficie de rodio depositado. (d) Análisis elemental por EDS del electrodeposito de rodio sobre *WE-CV*

El electrodeposito de rodio obtenido en las fases acuosas de des-extracción, es mucho más abundante que el que se obtiene directamente en las FLI de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Por lo que para recuperar rodio se propone primeramente realizarla extracción de Rh(III) con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, después promover su des-Extracción con HCl 7 mol dm<sup>-3</sup>, para finalmente realizar la recuperación de rodio metálico mediante electrodeposito a potencial constante en medio de cloruros.

A continuación, se presentaron los resultados obtenidos durante la ELL y análisis electroquímico de las muestras reales.



## 5.3.4 ELL y análisis electroquímico de muestras reales

La segunda parte del trabajo de este capítulo consiste en presentar los resultados del tratamiento que se le dieron a las muestras reales. Por lo que una vez que se obtuvo una solución libre de sedimentos después de filtrar las muestras reales, se procedió a cuantificar la presencia de MGP mediante absorción atómica en tales muestras, encontrando que estas muestras presentan una cantidad importante de Rh(III) y de Pd(II) en el solución. Determinando la presencia de Rh(III) a una concentración de  $149.63 \text{ mg dm}^{-3}$  y para Pd de  $24.26 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Teniendo en cuenta los valores iniciales de concentración de Rh(III) y Pd(II) se procedió a la ELL con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, determinando que para el tratamiento las muestras reales Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O muestra un porcentaje de eficiencia de extracción muy bueno para el rodio (del 94%) y de menor eficiencia para el paladio, pero sigue siendo un porcentaje de extracción aceptable (62%), dichos valores se muestran en la tabla 5.4

**Tabla 5.4 Extracción de Rh(III) y Pd(II) de muestras reales con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O**

Elemento	[Rh(III), Pd(II)]efluente inicial $\text{mg dm}^{-3}$ (lectura de AA)	[Rh(III), Pd(II)] en Cyphos IL 104 H <sub>2</sub> O	[Rh(III), Pd(II)] solución acuosa de despojo $\text{mg dm}^{-3}$ (lectura de AA)	Porcentaje de extracción
Rh(III)	169.22	159.43	9.79	62.00
Pd(II)	39.13	14.87	24.26	94.21

Ahora que se ha comprobado que el Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es una FLI efectiva para la extracción, tanto del Rh(III), como del Pd(II) de muestras reales se procedió a determinar la respuesta electroquímica de Rh(III) y Pd(II) procedente de muestras reales extraído en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

En la figura 5.9 se observa la actividad electroquímica de los Rh(III) y Pd(II) procedentes de las muestras reales con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Determinando que esta FLI en





particular la reducción de paladio ocurre a  $-0.5 \text{ V vs } QRE \text{ Pt}$ , mientras que la de  $Rh(III)$  ocurre a  $-1.4 \text{ V vs } QRE \text{ Pt}$ , es de observar que se conservan los procesos de redox, tanto del agua, como del LI en esta FLI en particular.

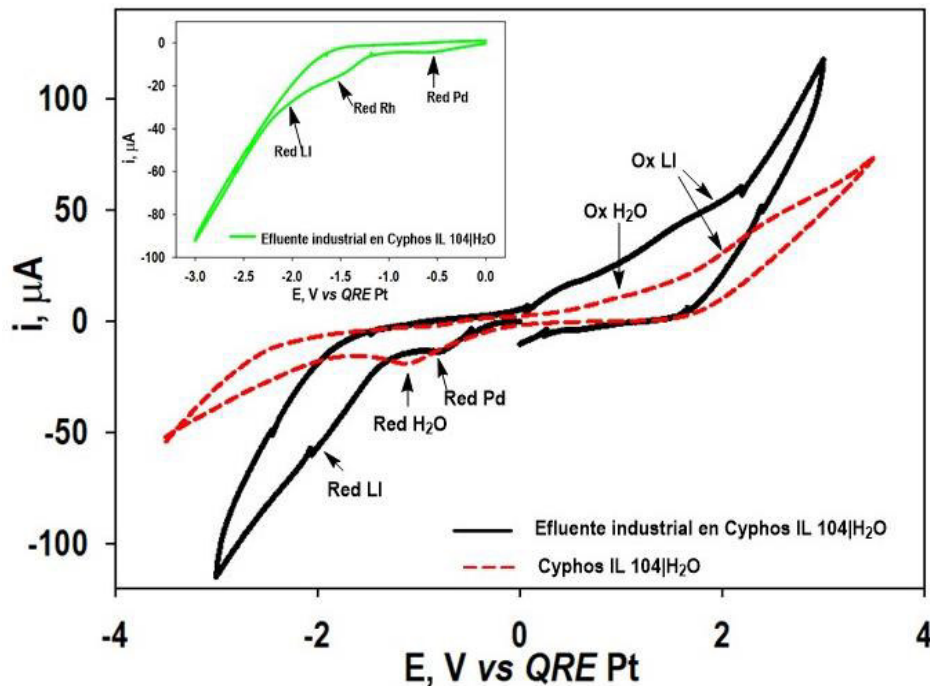


Figura 5.9. Voltametría cíclica de la muestra real extraído con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre WE-CV a 25°C.  $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ . Inserto voltametría cíclica en sentido catódico del efluente real sobre WE-CV a 25°C.  $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$

De este estudio se puede concluir que es posible recuperar  $Rh(III)$  y  $Pd(II)$  de manera selectiva con Cyphos IL104|H<sub>2</sub>O. Se realizaron varios intentos de electrodepositar rodio a  $-1.4 \text{ V vs } QRE \text{ Pt}$ , sin embargo, no se pudo obtener el depósito de rodio. Esto se debe probablemente a la complejidad de la muestra real y a la falta de tiempo para realizar más estudios para el electrodepósito esperado.

#### 5.4 Conclusiones parciales

Es posible promover la des-extracción hacia una fase acuosa con HCl. Debido a que el  $Rh(III)$  tiene afinidad por la formación de complejos aqua-clorados. En la primera serie de



des-extracción de Rh(III) se observa que conforme aumenta la concentración de ácido clorhídrico es mayor la cantidad de rodio que es recuperado en la fase de HCl. Determinándose en la segunda serie de des-extracción de Rh(III) que a la concentración de  $7 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl se da a la mayor cantidad de recuperación de rodio.

Cuando se analiza la des-extracción de rodio en función del tiempo de contacto entre las FLI y el HCl de des-extracción, encontrando que a los 240 minutos (4 horas) se da la mayor cantidad de intercambio de Rh(III) de la FLI de extracción hacia la fase de HCl, por lo que no es necesario dejar más tiempo de contacto para una eficiente des-extracción .

En cuanto el electrodeposición de rodio en Cyphos IL104|H<sub>2</sub>O fue posible obtenerlo cuando se aplica el potencial constante durante 24 horas. Aunque la cantidad no fue la esperada, siendo muy escaso el rodio que recuperado. Por lo que es oportuno e ideal perfeccionar esta las técnicas electroquímicas que promuevan el electrodeposición de rodio en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, una alternativa a explorar es la aplicación de pulsos constantes para aumentar la cantidad de rodio depositado y poder proponer un proceso de recuperación de rodio ELL-electrodeposición.

En el tratamiento del efluente industrial, se determinó primeramente que las muestras de estudio contienen una cantidad considerable de MGP. Particularmente Rh(III)  $169.22 \text{ mg dm}^{-3}$  y Pd(II)  $39.13 \text{ mg dm}^{-3}$  y al someterse a ELL Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se encuentran buenos porcentajes de extracción con esta FLI de ambos metales, principalmente de rodio.

Mientras que el análisis electroquímico de las FLI de extracción de efluentes industriales con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, muestra la actividad electroquímica tanto del rodio como del paladio presentes en la FLI. Por lo que continuar explorando metodologías electroquímicas para realizar el electrodeposición de rodio y de paladio en FLI es una alternativa viable a explorar. Puesto que estos efluentes industriales son matrices complejas tanto de iones metálicos como algunos otros componentes propios del efluente para su fin, no es adecuado intentar el electrodeposición directo tanto de rodio. Ya que una electrólisis

directa generará un electrodeposición compuesto de los elementos presentes en solución, siendo no selectivo a rodio este depósito y por ende un muy bajo rendimiento de metal obtenido.

Por lo que se propone para realizar el electrodeposición de rodio, promover primeramente la Des-ELL de Rh(III) hacia HCl y sobre estas soluciones intentar el electrodeposición de rodio sobre *WE-CV* a las condiciones citadas para el medio de HCl.

### 5.5 Referencias

- [1] Jayakumar, M., Venkatesan, K. A., Srinivasan, T. G., & Rao, P. R. V. (2009c). Extraction-electrodeposition (EX-EL) process for the recovery of palladium from high-level liquid waste. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(10), 1955-1962. doi:10.1007/s10800-009-9905-3
- [2] Kumaresan, R., Jain, R., Venkatesan, K. A., Antony, M. P., & Bhanage, B. M. (2015). Extraction and electrochemical behavior of fission palladium in room-temperature ionic liquid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(1), 1047-1052. doi:10.1007/s10967-014-3734-5
- [3] Jayakumar, M., Venkatesan, K. A., Sudha, R., Srinivasan, T. G., & Rao, P. R. Vasudeva. (2011). Electrodeposition of ruthenium, rhodium and palladium from nitric acid and ionic liquid media: Recovery and surface morphology of the deposits. *Materials Chemistry and Physics*, 128(1-2), 141-150. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.02.049

## CONCLUSIONES GENERALES

Al pre-equilibrar Cyphos IL 104 con agua, se da un cambio significativo en las propiedades físicas de este LI, lo cual permite utilizar a Cyphos IL 104 el en procesos de ELL a temperatura ambiente, particularmente para el proceso de extracción de Rh (III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup>.

Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es capaz de extraer Rh(III) en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> mediante intercambio iónico, el cual es proporcionado por la parte aniónica del Cyphos IL 104, el anión alquilofosfato. Por lo que la extracción de Rh(III) se da a todas las concentraciones seleccionadas, aunque los rendimientos fueron muy moderados, siendo cercanos al 70%.

Es posible realizar la des-extracción de Rh(III) hacia una fase acuosa de HCl. En este proceso se observa que al aumentar la concentración de ácido clorhídrico es posible des-extraer mayor cantidad de Rh(III) desde la fase cargada de extracción de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

No se pudieron obtener respuestas favorables electroquímicas de Cyphos IL 104 a 25°C y atmósfera abierta. Por lo que la actividad electroquímica de este LI fue obtenida a partir de 40°C. debido al cambio de sus propiedades físicas (conductividad y viscosidad) por acción del incremento de temperatura. Fue posible determinar a la temperatura de 40°C el potencial de reducción de Cyphos IL 104 a 2.0 V vs *Q RE Pt* y su potencial de oxidación a 2.0 V vs *Q RE Pt*.

Al crear la fase Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es posible obtener respuestas electroquímicas favorables a las condiciones de temperatura y atmósfera abierta que se emplearon en este trabajo que no son posibles de obtener con Cyphos IL 104 sin pre-equilibrar. Determinándose que para Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre *WE-CV* la ventana de trabajo es de 3.97 V a 25°C y de 3.89 V a 40°C, registrando una mayor respuesta de corriente cuando se hacen las VC a 40°C, con una diferencia de 10 tantos entre las VC que se obtienen a 25° con las de 40°C.



En la fase de Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O se determinó el coeficiente de difusión del agua presente dentro del líquido iónico mediante voltametría cíclica mediante la ecuación del Randles-Sevick, obteniendo un valor de  $1.35 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  en 25°C y  $1.31 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  a 40°C, sobre *WE-CV*.

La actividad que muestra la sonda redox de ferroceno en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es la de un proceso redox completo. Con una diferencia de potencial de 0.4 V, valor muy grande a los que se muestran en sistemas orgánicos convencionales. Además, se calculó el coeficiente de difusión de ferroceno en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O. Siendo de  $4.87 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  a 25°C. También se analizó la sonda redox de ferroceno metanol en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, en donde se encuentra que el coeficiente de difusión de FeMeOH en Cyphos IL 104 es de  $3.43 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

Se puede concluir que la formación de la fase Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es una forma sencilla de cambiar las propiedades físicas de Cyphos IL 104 para que sea apto para entrar en procesos de extracción, sin ser diluido. Además de que se forma un medio electroquímico el cual muestra una ventana de trabajo amplia y puede emplearse en mediciones electroquímicas, sin tener que usar sistemas cerrados ni con cambio de temperatura muy elevados.

En cuanto el análisis de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O muestra su proceso de reducción a -1.4 V *vs* *Q RE Pt* en un solo paso de reducción vía tres electrones.

Se determinó un coeficiente de difusión de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O a 25°C, el cual es  $4.95 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  y a 40°C es de  $4.50 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Siendo el transporte de Rh(III) en este medio de LI muy lento hacia la superficie del electrodo, a las condiciones empleadas en este estudio electroquímico. Esto bien se determinó al analizar la FLI Rh(III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

Fue posible realizar el electrodeposición de rodio sobre placas de grafito al aplicar un potencial constante de -1.4 V *vs* *Q RE Pt* durante 24 horas a 25°C en la FLI de Rh(III) 660 mg dm<sup>-3</sup> en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

El electrodeposición de rodio a partir de soluciones de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O es posible, aunque debe de perfeccionarse este trabajo para mejorar el rendimiento de rodio depositado. En virtud de que se obtienen mayores cantidades de rodio en el electrodeposición en soluciones de HCl del que se obtiene en Cyphos IL104. Se propone para el caso de efluentes reales, realizar, primeramente, la ELL de rodio con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, pasar a ser re-extraído en HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup> y finalmente en estas soluciones intentar el electrodeposito de rodio a las condiciones citadas para el medio de HCl.

Por último, fue posible la ELL de iones metálicos del efluente industrial con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, determinando en las fases de extracción la presencia de Rh(III) y Pd(II). Ambos iones fueron extraídos con buen porcentaje de recuperación.

Mientras que el comportamiento electroquímico de los iones Rh(III) y Pd(II) en la FLI de extracción proveniente del efluente, muestra respuesta a los pontenciales de reducción de -0.5 V vs *QRE* Pt para paladio y a 1-4 V vs *QRE* Pt para rodio.

## PERSPECTIVAS DE TRABAJO

Estudiar algunas otras condiciones de pre-equilibrio, con miras a obtener FLI de Cyphos IL 104 de menor viscosidad y mayor conductividad para estas nuevas FLI puedan ser utilizadas en procesos de extracción líquido – líquido.

Analizar más condiciones de extracción con el objetivo de plantear nuevas condiciones de extracción de Rh(III) para realizar una extracción de este ion metálico más eficiente.

Analizar el comportamiento electroquímico de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre otros electrodos de trabajo, como cobre, oro, etcétera.

Emplear más técnicas adicionales a la voltametría cíclica para observar el comportamiento electroquímico de Rh(III) Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

Determinar si es posible electrodepositar Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre otra superficie de electrodo de trabajo, previo análisis del comportamiento de rodio en este LI.

Analizar otras técnicas electroquímicas para lograr un mayor electrodeposición de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre *WE-CV*, como puede ser el electrodeposición mediante potenciales de pulsos constantes, o mediante corriente constante. Además de si es posible realizar el electrodeposición de Rh(III) en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O sobre otras superficies de electrodo de trabajo mediante otras técnicas electroquímicas como puede ser potencial de pulsos constantes

Realizar el electrodeposición de rodio después del proceso de extracción ELL con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O y la respectiva re-extracción con HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, sobre otros electrodos de trabajo con la finalidad de aumentar la cantidad de rodio depositado, pudiendo ser este electrodo de trabajo de oro.



En cuanto al proceso de ELL de Rh (III) es necesario estudiar algunas otras condiciones de pre-equilibrio, con miras a obtener FLI de menos viscosidad y mayor conductividad. Además, encontrar fases de Cyphos IL 104 que sean capaces de efectuar mayores rendimientos de extracción de Rh(III).

Es oportuno explorar la ELL de Rh(III) con otros LI de la familia de los alquilofosfatos y comparar su eficiencia de extracción a la obtenida con Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O.

Para el proceso de El proceso de des-extracción de Rh(III) presente en Cyphos IL 104|H<sub>2</sub>O, puede seguirse explorando para aumentar la cantidad de rodio que se es des-extraído variando factores como el agente des-extractante, o la relación entre fases acuosas y de líquido iónico

En cuanto a la recuperación de iones Rh(III) y Pd(II) del efluente industrial es necesario seguir mejorando la ELL a modo de continuar con una recuperación eficiente de estos iones. Además es necesario continuar con la exploración de la respuesta electroquímica de los Rh(III) y Pd(II) en las FLI proveniente del efluente industrial con miras de determinar una metodología eficiente de electrodeposición y proponer una metodología particular de recuperación de Rh(III) ELL-Electrodeposición a partir de efluentes industriales de la industria de convertidores catalíticos.



# ANEXOS

## Anexo 1. a

### Propiedades de los metales del grupo del platino

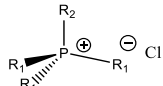

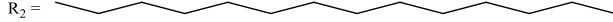
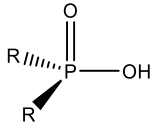
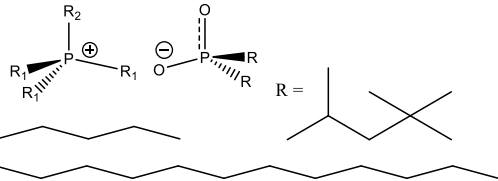
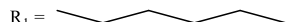
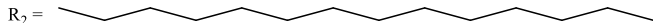
Parámetro	Rutenio	Rodio	Paladio	Osmio	Iridio	Platino
Número atómico	44	45	46	76	77	78
Peso atómico	101.7	102.91	106.40	190.20	192.20	195.90
Número de isotopos estables	7	1	6	7	2	6
Abundancia elemental mg L <sup>-1</sup>	1 x10 <sup>-3</sup>	1 x 10 <sup>-3</sup>	5 x 10 <sup>-3</sup>	1 x 10 <sup>-3</sup>	1 x 10 <sup>-3</sup>	1 x 10 <sup>-2</sup>
Estados de valencia	3,4,6,8	4	2,4	4,6,8	3,4	2,4
Radio iónico, pm	67	68	65	69	68	65
Estructura cristalina	hcp	fcc	Fcc	hcp	fcc	fcc
Constante de red, pm	270.56	380.3	389	273.41	384	392.31
Color	Blanco	Plateado	Blanco acerado	Azulado	Blanco amarillento	Plateado
Refractancia, %	63	79	54	--	64	55
Punto de fusión °C	2 310	1 960	1 552	3 050	2 443	1 769
Presión de vapor Pa	1.31	0.133	3.47	1.8	0.467	0.0187
Densidad gcm <sup>-3</sup>	12.45	12.41	12.02	22.61	22.65	21.45
Capacidad calorífica a 25°C, J/(°Cmol)	24.06	24.98	25.98	24.70	24.50	25.85
Expansión térmica, °Cx10 <sup>6</sup>	9.1	8.3	11.11	6.10	6.8	9.1
Susceptibilidad magnética cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	4.27 x 10 <sup>-7</sup>	9.9 x 10 <sup>-7</sup>	5.26 x 10 <sup>-6</sup>	5.2 x 10 <sup>-6</sup>	1.33 10 <sup>-7</sup>	9.71 x 10 <sup>-7</sup>
Función de trabajo, eV	--	4.8	4.99	--	--	5.27
Módulo de Young, kNm <sup>-2</sup>	4.85 x 10 <sup>8</sup>	3.86 x 10 <sup>8</sup>	1.24 x 10 <sup>8</sup>	5.56 x 10 <sup>8</sup>	5.28 x 10 <sup>8</sup>	1.71 x10 <sup>8</sup>
Máxima resistencia de tracción MPa	500-600	400-560	180-200	---	400-500	120-160
Radio de Poisson	0.31	0.36	0.39	0.28	0.28	0.36
Dureza de Vicker (VPN)	200-250	100-120	40	300-670	220	40

**Anexo 1. b**
**Propiedades de los metales del grupo del platino**

<b>Elongación, %</b>	10	6.5	20-35	---	---	40
<b>Fuerza específica por unidad de costo, MPa cm<sup>3</sup>/(g*\$)</b>	6.66	0.17	0.26	---	0.72	0.06
<b>Coefficiente de temperatura de resistencia (TCR), K<sup>-1</sup></b>	4.2 x 10 <sup>-3</sup>	4.6 x 10 <sup>-3</sup>	3.8 x 10 <sup>-3</sup>	4.2 x 10 <sup>-3</sup>	4.3 x 10 <sup>-3</sup>	3.9 x 10 <sup>-3</sup>
<b>Resistividad eléctrica a 0°C, μΩ cm</b>	6.8	4.33	9.93	8.12	4.71	9.85
<b>Conductividad térmica W/(m K)</b>	119	153	75	88	1 477	73

<sup>a</sup> hcp = hexagonal compacta cerrada, fcc = cúbico centrado en la cara

**Anexo 2**
**Parámetros físico – químicos de líquidos iónicos**

Nombre	Masa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Densidad específica (g cm <sup>-3</sup> ) a 25 °C	Viscosidad (cP)	Punto de fusión (°C)	Temperatura de descomposición (°C)
<b>Cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio</b> <b>Cyphos IL 101</b>  R <sub>1</sub> =  R <sub>2</sub> = 	518.6	0.88	1 824	-50	180
<b>ácido bis (2,4,4) trimetil pentil fosfinico,</b> <b>Cyanex 272</b>  R = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	290	6.37	0.92	37	-50
<b>trihexil (tetradecil fosfonio bis-2.4.4 trimetilpentil fosfinato</b> <b>Cyphos IL 104</b>  R <sub>1</sub> =  R <sub>2</sub> = 	773.27	0.887	805	---	...