



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**"Síntesis de plata nanoparticulada por vía
química en líquidos iónicos a base de propionato
de 2 - hidroxietilamonio"**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. Gerardo Raymundo Hernández
Sánchez**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestría en Electroquímica

Febrero, 2013

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. Gerardo Raymundo Hernández Sánchez

DIRIGIDA POR:

Dr. Raúl Ortega Borges

SINODALES

Presidente
Dr. Gabriel Trejo Córdova

Firma

Secretario
Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Firma

Vocal
Dra. Lourdes Isabel Cabrera Lara

Firma

RESUMEN

Debido al potencial que presenta el uso de los líquidos iónicos (LIs) para obtener materiales nanoestructurados con propiedades electro y fotocatalíticas y reactivas mejoradas, se ha planteado su uso como medio de reacción para llevar a cabo la síntesis de metales nanoestructurados como los metales nobles o el hierro, de aplicación directa en desarrollos tecnológicos eficientes. Este trabajo se enfoca al uso de LIs a base de ácidos carboxílicos de cadena corta como solventes ecológicamente adecuados por su mínima toxicidad y por sus características específicas para la transferencia de masa y de carga, para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de Ag con mayor eficiencia que los materiales masivos o microestructurados para la eliminación de contaminantes en los procesos de tratamiento de aguas residuales y con mejores propiedades electrocatalíticas cuando se emplea como material de electrodo en procesos electroquímicos convencionales o en sistemas electroquímicos de generación de energía.

La síntesis de Ag nanoparticulada se llevó a cabo por vía electroless en LIs de diferente composición (puros y en presencia de uno de los precursores como cosolvente) utilizando reductores diversos (N_2H_4 , CH_2O_2 , $NaBH_4$). Los resultados muestran que la eficiencia de la síntesis electroless de Ag nanoparticulada depende fuertemente de la viscosidad del LI y de la fuerza del reductor utilizado, por lo que mediante el control de la composición de la disolución de síntesis es posible la modulación del proceso, en términos de control de las características de la Ag nanoparticulada a obtener y de la estabilidad del medio. En las condiciones determinadas como óptimas es posible obtener nanopartículas de Ag pura de dimensiones comprendidas entre los 10 y 20 nm.

ABSTRACT

Due to the potential of ionic liquids to be used to obtain nanostructured materials with improved electro and photovoltaic and reactive properties, their use as a reactive medium to carry out the synthesis of nanostructured noble metals or iron is being studied, with the purpose of using the ionic liquids directly into efficient technological developments.

This work focuses on the use of Ionic Liquids from short-chain carboxylic acids as ecologically adequate solvents because of their minimal toxicity and their specific characteristics for mass and charge transfer to carry out the synthesis of Ag nanoparticles with higher efficiency than massive materials or micro-structured materials for the removal of pollutants in water treatment processes. These nanoparticles possess better electro catalytic properties to be used as electrode material in conventional electrochemical processes or in energy generation electrochemical systems.

The nanoparticled Ag synthesis was carried out via electroless in Ionic Liquids of different compositions (pure and with presence of precursors such as co-solvent) using diverse reducers (N_2H_4 , CH_2O_2 , $NaBH_4$). The results show that the electroless synthesis efficiency in nanoparticled Ag is strongly dependent on the viscosity of the Ionic Liquid and the strength of the reducer used, therefore through the control of the composition of the synthesis dissolution it is possible to module the process in terms of the control of the characteristics of the nanoparticled Ag to be obtained and the stability of the medium. In the conditions determined as optimal it is possible to obtain pure Ag nanoparticles with dimension in the range between 10 and 20 nm.

Agradecimientos

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades como el desarrollo de una tesis de maestría es inevitable que te salte un muy humano egocentrismo que te lleva a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que has hecho. Sin embargo, el análisis objetivo te muestra inmediatamente que la magnitud de ese aporte hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

A mi mamá, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien y , "antes que nada", por su amor.

Al Dr. Raúl Ortega *por* su gran apoyo y motivación para la culminación de estos estudios y para la elaboración de esta tesis; al Dr. Gabriel *por* su apoyo ofrecido en este trabajo; *a/* Dr. Luis Antonio *por* su tiempo compartido y *por* impulsar el desarrollo de mi formación profesional, a la Dra. Lourisa *por* sus aportaciones a la mejora de este trabajo, así también, a los doctores que me dieron clases.

Y a todos mis amigos, por estar siempre conmigo en los momentos de riqueza y pobreza, alegrías y risas, así como también, en los de tristeza y lagrimas. Espero poder seguir con su compañía, toda mi vida. Los quiero mucho chavas y chavos.

Por eso y muchas cosas más, a todos.

Gracias!



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de Dr. Raúl Ortega Borges y gracias a los apoyos otorgados por el Fondo SEP - CONACYT a través de los proyectos CB 2006-1060737 Y CB 2011-168032

**Síntesis de plata nanoparticulada por vía
química en líquidos iónicos a base de
propionato de 2 - hidroxietilamonio**

Contenido

Introducción		6
Justificación		8
Hipótesis		9
Objetivos		10
Capítulo 1	Los líquidos iónicos y las nanopartículas	12
	1.1 Definición de líquido iónico	12
	1.2 Antecedentes	13
	1.3 Composición	14
	1.4 Compuestos iónicos en estado líquido	16
	1.5 Líquidos iónicos como disolventes	17
	1.6 Nanomateriales	19
	1.7 Metales nanoparticulados	20
	1.8 Metales de Valencia 0	20
	1.9 Ag ⁰ nanoestructurada como sistema de referencia para su posible aplicación en la fotodegradación de colorantes contaminantes	21
	1.10 Síntesis de Ag ⁰ nanoestructurada	22
	1.11 Obtención de metales nanoestructurados en líquidos iónicos	23
Capítulo 2	Metodología Experimental	27
	2.1 Reactivos	27
	2.2 Síntesis del propionato de 2-hidroxietilamonio	27
	2.3 Caracterización del líquido iónico	29
	2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT)	29
	2.3.2 Resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ¹ H)	29
	2.4 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de interés del líquido iónico obtenido	30
	2.4.1 Conductividad	30
	2.4.2 Viscosidad	30
	2.5 Síntesis de Ag nanoparticulada en líquido iónico	31

2.5.1	Síntesis química de Ag nanoparticulada	31
2.5.2	Caracterización de Ag nanoparticulada	33
2.5.2.1	Difracción de Rayos X	33
2.5.2.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	33
2.5.2.3	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	34
2.5.3	Deposito químico de Ag ⁰ sobre ITO y ITO/TiO ₂ como sustrato en líquido iónico	34
2.5.4	Caracterización electroquímica de los sustratos del ITO, ITO/TiO ₂ en ausencia y presencia de depósitos de Ag	35
2.6	Evaluación del cambio en composición del líquido iónico al consumo de etanolamina durante la síntesis de Ag nanoparticulada.	36
Capítulo 3	Resultados	38
3.1	Síntesis del líquido iónico (propionato de 2-hidroxietilamonio)	38
3.2	Caracterización por IR-FT	38
3.3	Caracterización por RMN	42
3.4	Evaluación de las propiedades fisicoquímicas (conductividad y viscosidad) de los líquidos iónicos sintetizadas	44
3.5	Obtención de Ag nanoparticulada	46
3.5.1	Caracterización por DRX	47
3.5.2	Caracterización por MET	52
3.5.3	Caracterización por MEB	55
3.6	Caracterización de los depósitos de Ag obtenidos sobre ITO y ITO/TiO ₂	58
3.7	Evaluación del cambio en composición del líquido iónico asociado al consumo de etanolamina durante la síntesis de Ag nanoparticulada	61
	Conclusiones	65
	Referencias	66

Índice de figuras

Figura 1.1	Ejemplo de aniones usados en la formación de líquido iónico.	14
Figura 1.2	Diferentes cationes que configuran los líquidos iónicos, R y R' son cadenas orgánicas lineales Etilo, Propilo, Butilo, Pentilo, Hexilo.	15
Figura 1.3	Estructura de la molécula (C ₁₄ -mim)(PF ₆).	16
Figura 1.4	Empaquetamiento de iones (C ₁₄ -mim)(PF ₆) en la red cristalina.	17
Figura 2.1	Montaje de celda para líquido iónico, propionato de 2-hidroxiethylamonio.	28
Figura 2.2	Esquema de metodología experimental utilizada para el depósito de Ag sobre ITO.	34
Figura 2.3	Dispositivo experimental para la caracterización electroquímica de los depósitos de Ag en la superficie del ITO.	35
Figura 3.1	Fotografía del líquido iónico obtenido (propionato de 2-hidroxiethylamonio).	38
Figura 3.2	Espectros de etanolamina (ETA), ácido propiónico (AP) y líquido iónico 1:1, 1:4 y 1:5 en orden ascendente, respectivamente.	39
Figura 3.3	Espectros de RMN- ¹ H de las muestras de líquido iónico 1:1, 1:4 y 1:5 y sus precursores, etanolamina y ácido propiónico.	42
Figura 3.4	Variación de la viscosidad con respecto al exceso de etanolamina.	45
Figura 3.5	Difractogramas de rayos X de las diferentes condiciones de síntesis de Ag ⁰ en líquido iónico 1:4.	48
Figura 3.6	Difractogramas de rayos X de las diferentes condiciones de síntesis de Ag ⁰ en líquido iónico 1:5.	50
Figura 3.7	Imágenes MET de las muestras de polvo de Ag sintetizadas en el líquido iónico 1:4.	53
Figura 3.8	Imágenes MET de las muestras de polvo de Ag sintetizadas en el líquido iónico 1:5.	54
Figura 3.9	Imágenes MEB de las muestras de polvo de Ag sintetizadas en el LI 1:4, 7500X.	56
Figura 3.10	Imágenes MEB de las muestras de polvo de Ag sintetizadas en el LI 1:5, 7500X.	57
Figura 3.11	Voltamperometrías obtenidas utilizando como contra electrodo Pt, electrodo de referencia Ag AgCl y electrodo de trabajo ITO, ITO/Ag ⁰ , ITO/TiO ₂ e ITO/TiO ₂ /Ag ⁰ , utilizando como electrolito KNO ₃ 0.1 M, con una velocidad de barrido en sentido anódico de	58

0.1 V. OCP = 0 V.

Figura 3.12	Voltamperometrías utilizando como contra electrodo Pt, electrodo de referencia Ag AgCl, y electrodo de trabajo ITO, ITO/Ag°, ITO/TiO ₂ y ITO/TiO ₂ /Ag°, utilizando como electrolito KNO ₃ 0.1 M, con una velocidad de barrido en sentido anódico de 0.1 V. OCP = 0 V.	59
Figura 3.13	Reacción de valoración en composición del LI	61
Figura 3.14	Variación de pH durante la titulación con NaOH del LI antes y después de la síntesis de nanopartículas de Ag.	62
Figura 3.15	Grafica correspondiente a la primera derivada de pH durante la titulación con NaOH del LI, antes y después de la síntesis de Ag nanoparticulada.	63
Figura 3.16	Grafica de Gran obtenida a partir de la gráfica de pH durante la titulación con NaOH del LI antes y después de la síntesis de Ag nanoparticulada.	63

Índice de tablas

Tabla 1	Matriz experimental de las muestras de LI para la síntesis de Ag nanoparticulada.	33
Tabla 2	Valores y tipo de vibración registrado	40
Tabla 3	Variación de la conductividad con respecto al exceso de etanolamina en solución.	44
Tabla 4	Variación de la viscosidad con respecto al exceso de etanolamina en solución.	46
Tabla 5	Matriz experimental de las muestras de LI para la síntesis de Ag nanoparticulada.	47
Tabla 6	Variación del tamaño de cristal promedio para el LI 1:4.	49
Tabla 7	Variación del tamaño de cristal promedio para el LI 1:5.	51

Introducción

La industria química es una de las más importantes a nivel mundial y, aunque en el pasado era percibida como una ciencia innovadora que contribuía al desarrollo industrial y a la mejora del nivel de vida, actualmente es percibida por una gran parte de la población directamente asociada en actividades industriales que contaminan el planeta por lo que el reto actual es atender las necesidades del desarrollo durable con procesos químicos adecuados.

Para la optimización de un proceso químico, los puntos de incidencia desde un punto de vista ambiental son las materias primas, los reactivos, los catalizadores y los disolventes. De ellos, resalta el rubro de los disolventes debido a que, por ejemplo, existe una problemática de toxicidad asociada a los disolventes orgánicos, que son indispensables para llevar a cabo muchos procesos en solución utilizados en una amplia diversidad de procesos químicos de síntesis o de separación. En este sentido, los disolventes orgánicos representan el 85 % de la masa no acuosa manejada en los procesos además que su eficiencia de recuperación es de solamente entre el 50 y el 80 % [2]. La sustitución de los disolventes orgánicos por disolventes más inocuos no es sencilla y, por ejemplo, su sustitución por agua en muchos casos es improcedente debido a su poder solubilizante limitado y a que sus propiedades redox y ácido-base restringen la existencia de muchos compuestos.

Por lo anterior, se buscan disolventes o medios de reacción alternativos que representen una solución adecuada a las limitantes asociadas al uso de disolventes convencionales en los diferentes procesos. Entre estas alternativas se cuentan por ejemplo los procesos catalíticos sin disolventes, la catálisis acuosa bifásica, el uso de disolventes neotéricos y procesos en fase sólida. Es de particular interés para aplicación en procesos electroquímicos los disolventes neotéricos que corresponden al CO₂ supercrítico y a los líquidos iónicos (LI) a temperatura ambiente [4]. De ellos, los LI a temperatura ambiente presentan diversas ventajas para ser usados como disolventes sustitutos en muchos procesos químicos, entre las que puedes citarse su nula volatilidad, su estabilidad térmica, su toxicidad y biodegradabilidad moderadas [5].

Los LI presentan además la ventaja de poder ser utilizados directamente como electrolitos por ser medios condensados conductores a temperatura ambiente, con viscosidades y conductividades que abarcan un amplio dominio de valores, lo que

algunas veces puede representar una limitante. Sin embargo, para superar esta limitante, existe la posibilidad de trabajar con mezclas de LI ó diluir éstos con disolventes moleculares, lo que modifica grandemente sus propiedades y amplía aún más los campos de aplicación de estos nuevos disolventes; otra opción la constituye utilizarlos inmovilizados sobre soportes sólidos, lo que es atractivo y un factor importante para seleccionarlos como alternativa adecuada si se considera el elevado precio de estos disolventes.

Existen diferentes tipos de clasificación de los LI, considerando ya sea el origen de sus constituyentes (orgánicos e inorgánicos), su evolución histórica (LI de primera, segunda, tercera o cuarta generación) y de acuerdo con su factibilidad de aceptar o no protones (LI apróticos y próticos) [3]. De particular interés desde el punto de vista químico y electroquímico son los LI próticos, formados a través de una reacción de neutralización ácido-base entre un ácido y una base de Brönsted. Lo anterior permite que sean sintetizados a partir de procesos relativamente sencillos y que exista un gran número de precursores potenciales para ser utilizados en la generación de LI de este tipo. Por ello mismo, presentan la posibilidad de tener propiedades químicas fácilmente modulables en términos de reactividad química en función del tipo de precursores utilizados y de la composición del LI obtenido (proporciones de precursores utilizadas, uso de co-disolventes, etc).

Entre el creciente número de aplicaciones de los LI próticos como fluidos avanzados de ingeniería, se encuentra su capacidad para ser utilizados como disolventes para diferentes procesos de síntesis ya sean inorgánicos u orgánicos; de particular interés es su aplicación en el campo de la síntesis de nanomateriales por la importancia que representa este tipo de nanomateriales tanto desde el punto de vista científico como tecnológico o ambos, como es por ejemplo el caso de su aplicación en la síntesis de nanopartículas de ZnO de una gran variedad de tamaños y morfología [23].

Este trabajo se enfoca precisamente al uso de LI a base de propionato de 2-hidroxiethylamonio, como disolventes ecológicamente adecuados por su mínima toxicidad y por sus características específicas de viscosidad y de conductividad que le confieren condiciones particules de transferencia de masa y de carga. Estos medios a estudiar (LI puro y mezcla con sus precursores en diferentes proporciones) serán utilizados para llevar acabo la síntesis de nanopartículas de Ag⁰ con potencial aplicación como material de electrodo con propiedades electrocatalíticas o para la eliminación de contaminantes con mayor eficiencia que los materiales másicos o

microestructurados. Se elige el sistema Ag^0 como referencia para la optimización del proceso y posteriormente realizar la obtención de otros metales, dado el amplio potencial de aplicación que presenta en diversos ámbitos tecnológicos.

Justificación

El uso de materiales nanoparticulados ha sido de gran impacto en los últimos tiempos debido a la alta eficiencia que presentan al ser utilizados en muchos procesos químicos por su reactividad incrementada por su tamaño. Sin embargo, debido a la alta energía y gasto económico involucrados en su obtención por métodos físicos y por el alto potencial contaminante de los procesos comúnmente utilizados vía sol-gel se plantea el uso de LI sencillos (a base de carboxilatos simples de cadena lineal) como disolventes alternativos para la síntesis por vía química o electroquímica de metales nanoparticulados utilizando procesos sencillos, poco contaminantes y de alta eficiencia, en específico la plata.

Por el interés que presentan los LI como medios de reacción, diversos grupos de investigación enfocan sus esfuerzos al estudio de las propiedades fisicoquímicas de los LI en distintas disciplinas, la gran mayoría de estos trabajos se han enfocado al estudio de líquidos iónicos constituidos por iones de tipo cloro-aluminatos, imidazolios o piridinius; desafortunadamente, los LI basados en estas especies presentan inestabilidad química con en presencia de agua o humedad presente en la atmosfera lo cual limita su aplicación a nivel industrial. Aunque no tan intensamente estudiados, algunas de las familias de LI práticos carecen de muchos de los riesgos de reactividad que caracterizan a sus homólogos basados en cloro-aluminatos, imidazolios o piridinius haciéndolos menos peligrosos tanto para los usuarios así como para el medio ambiente. Entre las familias de naturaleza menos agresiva se destacan aquellas que incorporan radicales amínicos como cationes dentro del LI [9].

Por lo anterior se propone utilizar el propionato de 2 - hidroxietilamonio que es un LI prático formulado por un catión amínico y un carboxilato simple como posible alternativa para la sustitución de electrolitos orgánicos utilizados en los diferentes sistemas de síntesis de material nanoparticulado.

Debido a las propiedades anteriores se pretende desarrollar una metodología de síntesis de Ag^0 nanométrica, ya que este material resulta de gran utilización en la purificación de agua por las propiedades antibacteriales con las que cuenta, además de su posible aplicación para reforzar la eficiencia de las celdas solares.

Hipótesis

Las características específicas de viscosidad, conductividad iónica, estabilidad al agua y al aire del propionato de 2-hidroxietilamonio y las mezclas con sus precursores, permiten que sea un medio de síntesis adecuado de metales nanoparticulados por vía química, en particular de la plata, con propiedades reductoras para su aplicación en la eliminación de contaminantes.

Objetivo general

Desarrollar una metodología de síntesis para la obtención de metales nanoparticulados por vía química (plata, como sistema modelo), con una recuperación eficiente a partir de un disolvente neotérico (propionato de 2 - hidroxietilamonio).

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el líquido iónico propionato de 2 – hidroxietilamonio y mezclas con sus precursores.
- Evaluar la capacidad de reductores específicos de diferente fuerza relativa con el fin de seleccionar los más adecuados para contar con un sistema eficiente de obtención de metales de valencia cero.
- Estudiar el proceso de formación de nanopartículas metálicas por vía química, utilizando combinaciones específicas de líquido iónico, metal y reductor, evaluando la influencia de las condiciones de obtención sobre las características de las nanopartículas obtenidas (tamaño, composición) e identificar las condiciones más adecuadas para la obtención de nanopartículas con características específicas (tamaño, composición, morfología).

Capítulo 1.-

Los líquidos iónicos y las nanopartículas

Capítulo 1.- Los líquidos iónicos y las nanopartículas

1.1 Definición de líquido iónico

Cuando un compuesto iónico se encuentra en fase líquida se tiene un medio condensado, líquido, que está formado exclusivamente por iones, por ejemplo el cloruro de sodio disuelto en agua no es un LI porque el agua es el disolvente molecular de los iones que forman la disolución. Sin embargo, el cloruro de sodio fundido es un LI porque es un líquido formado únicamente por iones [1]. La temperatura a la que este compuesto se encuentra en fase líquida es de aproximadamente 800 °C, esta temperatura es demasiado elevada para efectuar la mayor parte de las reacciones químicas en condiciones fácilmente controlables o en condiciones económicamente favorables. Además, el cloruro de sodio fundido es un medio de reacción que es excesivamente reactivo para que se comporte como un disolvente sencillo de utilizar. Por ello, a pesar de ser un LI, sus propiedades fisicoquímicas intrínsecas impiden que pueda emplearse como un medio líquido para efectuar transformaciones químicas en condiciones convencionales [1].

El caso del cloruro de sodio es el caso común de las sales fundidas. De manera análoga a lo expuesto anteriormente, las sales fundidas son líquidos que están constituidos por iones pero, debido a su elevada temperatura de fusión, gran poder de corrosión y alta viscosidad, en muchos casos, no pueden utilizarse en su fase líquida como medio de reacción o como disolvente para efectuar reacciones químicas. Por esta razón, el término de líquido iónico no se utiliza, a pesar de que formalmente lo son, para designar a las sales fundidas. Con este término, “líquidos iónicos”, se designa a otros compuestos que también son líquidos formados exclusivamente por iones pero sus propiedades son muy diferentes a las que tienen los líquidos procedentes de sales fundidas [1]. La singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos y ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de este tipo de compuestos como un nuevo medio líquido en el que efectuar reacciones químicas.

La bibliografía científica lo mismo que la literatura de patentes reserva el término **líquido iónico para designar a los compuestos que están formados**

exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es del orden de los 100 °C) [1].

1.2 Antecedentes

Hasta el siglo XIX el único medio líquido en el que se llevaban a cabo las reacciones químicas era el acuoso y la eficiencia de la reacción estaba determinada solubilidad y la estabilidad de los reactantes en dicho medio [3].

Con la aparición de los disolventes orgánicos - hidrocarburos, nitrilos, hidrocarburos clorados, etc., se inicia el estudio de reacciones que hasta este momento estaban vetadas por la insolubilidad de sus reactivos en agua. Más tarde, surgen otros disolventes como el amoniaco líquido, los fluidos supercríticos y los compuestos perfluorados que permiten introducir nuevos procesos de fabricación y mejorar los existentes. Hasta hace poco tiempo el empleo de una fase líquida constituida únicamente por iones se había limitado a procesos de temperatura elevada basados en la fusión de óxidos o sales [3].

Con el descubrimiento de los líquidos iónicos se dispone de una nueva familia de disolventes cuyas propiedades ofrecen muchas ventajas potenciales, frente a los disolventes orgánicos convencionales, para la síntesis de compuestos orgánicos y para la extracción de determinados componentes de una mezcla sin precisar de altas temperaturas [2]. Existen referencias de este tipo de compuestos desde 1914 pero es en la segunda mitad del siglo XX cuando Hurley y Weir descubren que se pueden sintetizar sales que son líquidas a temperatura ambiente. Por ejemplo, mezclando cloruro de alquilpiridinio con cloruro de aluminio se produce una reacción cuyo resultado es un LI incoloro [7].

Este descubrimiento permanece mucho tiempo como una curiosidad sin suficiente interés para los químicos hasta que se van conociendo por sus propiedades como sales líquidas y se inician los estudios electroquímicos. La atención que despiertan los primeros resultados de las reacciones en líquidos iónicos impulsa la síntesis de este tipo de compuestos. Utilizando diferentes precursores del catión y del anión se obtiene un gran número de compuestos cuya caracterización pone de manifiesto la gran variedad de propiedades que ofrecen los LI.

En estas pocas décadas en las que se ha trabajado en la síntesis de líquidos iónicos se ha logrado disminuir la temperatura necesaria para conseguir un líquido formado por iones desde los 800 °C, el procedente de la fusión de cloruro de sodio, hasta temperaturas inferiores a los -90 °C [10]. Además, se ha sustituido el entorno corrosivo que caracteriza a las sales fundidas por otro que, al ser mucho menos agresivo e inerte, es adecuado para efectuar reacciones químicas entre compuestos orgánicos.

1.3 Composición

Respecto a su composición química puede afirmarse, de forma general, que están constituidos por cationes orgánicos que tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo (heterociclos nitrogenados); y aniones poliatómicos, muy asimétricos y voluminosos como halogenuros, sulfatos, sulfonatos, triflatos, amidas, imidas, boratos y fosfatos. Estos iones están unidos por fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales, es decir, fuerzas atractivas catión – anión. Por lo anterior, algunas propiedades como viscosidad, punto de fusión, conductividad y densidad del LI dependen de la composición de las mismas [14].

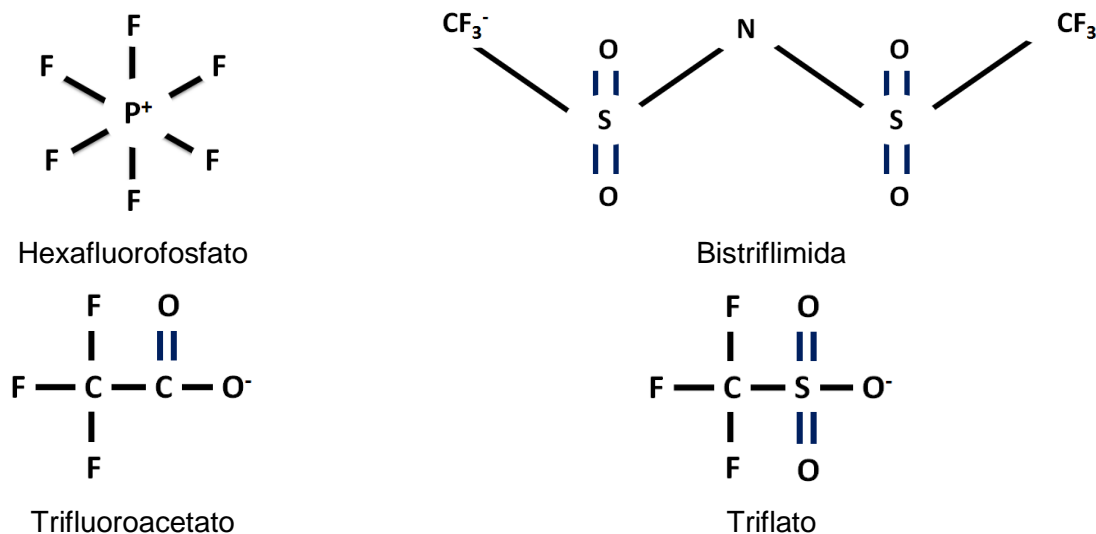


Figura 1.1- Ejemplo de aniones usados en la formación del LI

Los líquidos iónicos más conocidos y utilizados corresponden a los sistemas formados a partir del cloruro de 1-etil 3-metilimidazolio/cloruro de aluminio (III) y de cloruro de N-

butilpiridinio/cloruro de aluminio (III). Para facilitar su identificación se utilizó la siguiente notación: (emin)Cl-AlCl₃ para el primero, (Nbupy)Cl-AlCl₃ para el segundo; donde (emin)⁺ (Nbupy)⁺ corresponden a los cationes de ambos LI [6].

En la figura 1.1 y 1.2 se muestran diferentes aniones y cationes que al combinarlos pueden construir un gran número de LI.

Las propiedades fisicoquímicas de un LI también se pueden modular mediante el diseño de los cationes, ajustando la longitud de sus cadenas alquílicas. A diferencia de los cationes, los aniones limitan su uso en que son compuestos que no son tan estables y suelen degradarse con mayor facilidad en condiciones de temperaturas elevadas.

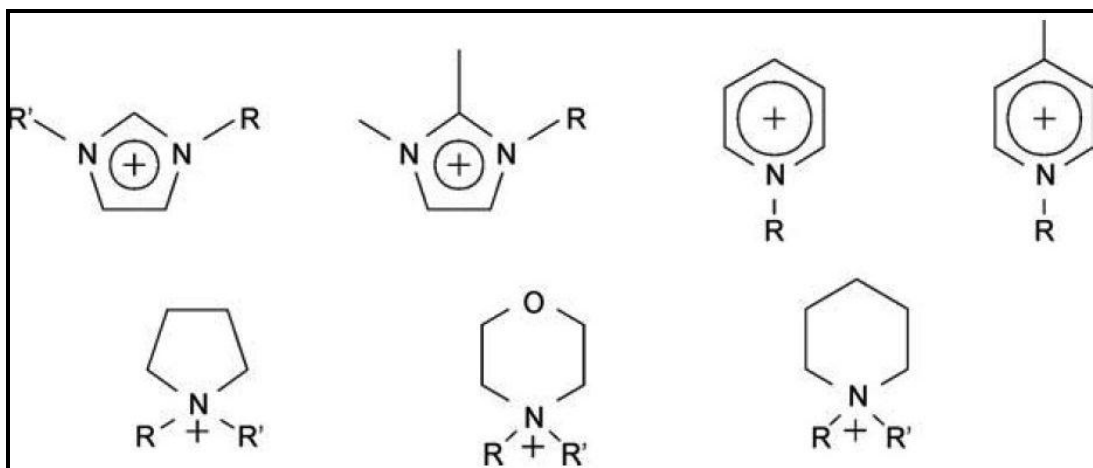


Figura 1.2- Diferentes cationes que configuran los líquidos iónicos. R y R' son cadenas orgánicas lineales: Etilo, Propilo, Butilo, Pentilo, Hexilo.

Al diseñar un LI se dispone de dos componentes, el catión, principal responsable del comportamiento químico así como su naturaleza higroscópica y de otro, el anión, que aporta la mayor parte de las propiedades físicas como densidad, viscosidad .

1.4 Compuestos iónicos en estado líquido

Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas catión - anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales [2].

En una sal iónica, como en el caso de NaCl, para fundir un cristal de NaCl se necesita aportar una gran cantidad de energía, hay que calentarlo a temperaturas superiores a 800°C [2], para lograr la separación de los iones que lo forman. Cuando se van uniendo los iones negativos de cloro con los iones positivos de sodio se produce un elevado empaquetamiento entre ellos para formar el cristal de cloruro de sodio. Sin embargo, a partir de dos iones poco uniformes donde el catión orgánico es muy asimétrico, el empaquetamiento no da lugar a una estructura compacta. Debido a esto, solo basta un pequeño aporte de energía para separar los aniones y los cationes que configuran el sólido y transformarlo en un líquido. Este pequeño aporte se logra cuando se expone a temperaturas próximas a las del ambiente [2].

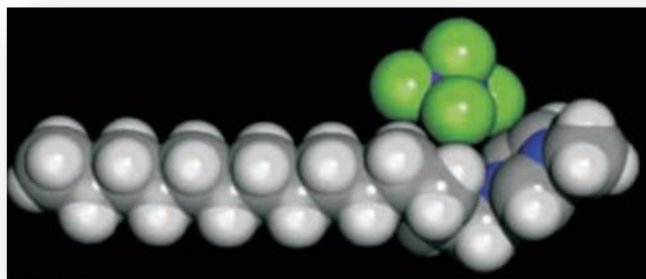


Figura 1.3- Estructura de la molécula (C₁₄-mim)(PF₆).

En la figura 1.3 se visualiza un líquido iónico, (C₁₄-mim)(PF₆), cuyo radical tiene una gran longitud. La red cristalina a partir de iones tan diferentes como el (C₁₄-mim)⁺ y el (PF₆)⁻ se realiza con una disposición como la mostrada en la figura 1.4, [11].

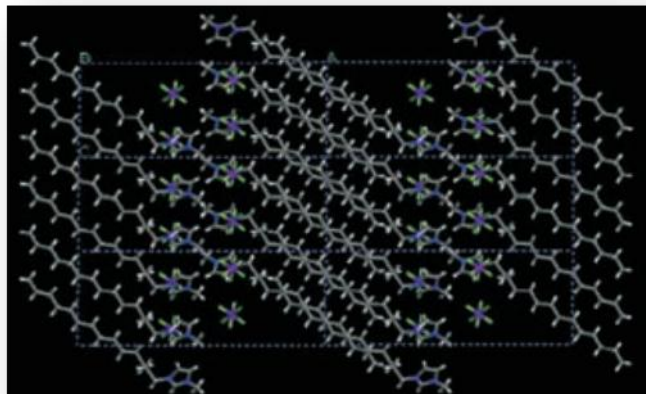


Figura 1.4- Empaquetamiento de los iones $(C_{14}\text{-mim})^+(\text{PF}_6)^-$ en la red cristalina.

La estructura del cristal responde a una ordenación de las moléculas en capas debido a la separación que implica la cadena alquílica. Esta estructura puede destruirse fácilmente, por exposición a temperatura ambiente, dando lugar a un líquido formado por sus iones.

1.5 Líquidos iónicos como disolventes

La gran utilidad y amplio interés en su uso se debe en gran medida a las ventajas que presentan con respecto a los disolventes clásicos (a base de agua o disolventes orgánicos), las cuales serán enlistadas a continuación [12, 13, 14].

- ✓ Tienen puntos de fusión por debajo de los 100°C , lo que los hace líquidos a temperatura ambiente.
- ✓ Poseen conductividad iónica equivalente a la de un electrolito fuerte.
- ✓ No son corrosivos.
- ✓ Poseen bajas o nulas presiones de vapor, lo que los hace que no sean dañinos al medio ya que no hay emisiones al medio de vapores.
- ✓ Tienen un gran poder de disolución de solutos que en otros medios no se pueden llevar a cabo (solutos polares o apolares).
- ✓ Tienen una amplia aplicación en catálisis orgánica por la formación de sistemas bifásicos, con la consecuente separación de los productos por destilación o simple decantación.

- ✓ Poseen una gran estabilidad térmica por el amplio rango de estabilidad líquida con la que cuentan.
- ✓ Presentan una amplia ventana de potencial electroquímico de trabajo (dominio de electroactividad).
- ✓ No son flamables.
- ✓ Velocidades y eficiencias de reacción altas con respecto a otros procesos llevados a cabo en medios comunes.
- ✓ Pueden aplicarse para la fácil extracción líquido-líquido de mezclas azeótropas.
- ✓ Constituyen medios de reacción novedosos para proceso de hidrogenación, polimerización, reacciones de Friedel Crafts (como la obtención de diclorofenilfosfina, BASF).
- ✓ Su diseño dependerá del proceso para el que se requiera su empleo.
- ✓ En los procesos de electrodeposición se puede eliminar la hidrólisis del medio, con lo que se hacen más eficientes los procesos y se eliminan reacciones paralelas.
- ✓ Pueden actuar como catalizadores o co-catalizadores en reacciones orgánicas.

En resumidas cuentas debido a las características de los LI de poder ser miscibles e inmiscibles con otros disolventes a diferentes temperaturas, tener altas viscosidades, bajas tensiones superficiales y altas densidades, pueden hacer posible la separación de dos diferentes líquidos en un proceso continuo con la gran ventaja de poder recuperar el disolvente extractante sin necesidad de pasos adicionales de separación o purificación, únicamente por decantación o destilación.

1.6 Nanomateriales

La nanotecnología es un área importante de crecimiento e innovación científica y económica. Los nanomateriales poseen dimensiones que se encuentran en un intervalo de 1 a 100 nm y pueden estar conformados por diferentes elementos (C, Si y metales, como Au, Cd, Se y Rh) [21]. La aplicación de la nanotecnología permite la modificación de las propiedades fundamentales físicas y químicas, ofreciendo la posibilidad de obtener nuevos materiales con propiedades únicas eléctricas, ópticas y mecánicas [19]. Una de las características más importantes de los nanomateriales, es que su superficie es mayor con relación al volumen. Esto implica que se cruzan los límites de frontera, permitiendo que nuevas propiedades y características se hagan presentes.

En los últimos 10 – 15 años ha habido un auge en las actividades de diseño y síntesis de nanomateriales. Una parte de este esfuerzo es enfocado a los impactos ambientales y aplicaciones de estos nanomateriales [18].

La ventaja más grande que presentan los materiales nano estructurados con respecto a los materiales de la misma naturaleza pero de tamaño másico, para aplicaciones ambientales es una gran área superficial (medida en metros cuadrados por gramo) y un incremento en su reactividad química. Un claro ejemplo de lo antes mencionado, es su empleo en la remoción de un contaminante determinado de un gran efluente (efluente industrial, agua sub-superficial contaminada, río contaminado, etc.) pues tiene la habilidad de tratar selectivamente un contaminante específico con una pequeña cantidad de material nanoparticulado [18].

Para ciertas aplicaciones de remediación de agua, especialmente las que tratan un contaminante diluido o trazas, los aspectos relacionados directamente con las condiciones de transferencia de masa pueden dominar la cinética de los procesos de tratamiento. La fácil dispersión de los nanomateriales, facilita la eficiencia de una estrategia de tratamiento, particularmente en un sistema con flujo turbulento. Si lo que se espera es la modificación química o la sorción del contaminante, para que el método de tratamiento sea efectivo se debe de tener acceso a la superficie del material en que se llevará ésta a cabo. Lo anterior se logra fácilmente con el uso de los nanomateriales pues una de las propiedades que le confiere actividad catalítica a las nanopartículas es la elevada relación superficie/volumen que presentan. Considerando que en sistemas heterogéneos, como en los sistemas coloidales, los átomos expuestos en la superficie

son los responsables de la reactividad, las nanopartículas presentan una mayor actividad catalítica con respecto a los materiales macroscópicos [25] [22].

1.7 Metales nanoparticulados

Las aplicaciones en los últimos años de materiales con dimensiones nanométricas, también llamados nanopartículas, abarcan campos tan variados como la conversión de energía, electrónica, fabricación de materiales con alta resistencia física, química o mecánica, catálisis y fotocatalisis [23,24].

El hecho de que las propiedades químicas y físicas de los materiales macroscópicos cambien al disminuir su tamaño a dimensiones de nanómetros ha sido fundamental para inferir sobre las aplicaciones de las nanopartículas de semiconductores y de metales. Esto permite identificar nuevas alternativas de aplicación a las de los materiales de talla convencional. Con la finalidad de generar materiales con diversas morfologías y tamaños, diversas técnicas de síntesis han sido desarrolladas o modificadas. Así, encontramos la síntesis por pirolisis por láser, descomposición térmica, sol-gel, electroquímica, ultrasonido, por mencionar algunas.

En nuestro caso, el interés está centrado en el desarrollo de procesos para la síntesis eficiente de metales nanoparticulados utilizando LI como disolventes, debido a las ventajas antes mencionadas que estos presentan. Además, pueden actuar como agentes reductores de iones metálicos, permitiendo obtener el metal con valencia cero, el cual comenzaría a formar clusters hasta lograr la formación de nanopartículas.

1.8 Metales de valencia 0

El uso de nanopartículas de metal de valencia cero, por ejemplo Ag o Fe, para la descontaminación de los suelos y el agua común ha sido objeto de muchos estudios. La mayoría de los estudios de la degradación de compuestos orgánicos empleando nanopartículas de metales de valencia cero se han centrado en los mecanismos de reducción. Sin embargo, otros grupos se han centrado su empleo en reacciones de oxidación de las nanopartículas de metales de valencia cero, principalmente al iniciar reacciones de oxidación [26].

Los metales de valencia cero, especialmente el hierro, pueden reducir directamente los compuestos organohalogenados en aguas contaminadas, que se consideran generalmente como compuestos refractarios o recalcitrantes (no biodegradables, como

plásticos, aceites, grasas, fenoles, etc.) por lo que su eliminación o destrucción no es sencilla. El uso de Fe o Zn como especie reductora es bastante aceptable por su bajo costo y baja toxicidad y por permitir la degradación mediante procesos sencillos de este tipo de compuestos. Este ha sido usado para la degradación reductiva de tetracloruro de carbono (CCl₄), para la dechloración de herbicidas y atrazina [26].

1.9 Ag⁰ nanoestructurada como sistema de referencia para su posible aplicación en la fotodegradación de contaminantes.

La disminución del tamaño de un material al orden de los nanómetros implica que sus propiedades se encuentran en un estado intermedio entre el macrocristalino y el de una molécula discreta. Particularmente, en la literatura se ha informado que una de las propiedades que cambia con el tamaño es el carácter reductor de un metal en su estado de oxidación cero [20]. Para el caso del proceso redox de la plata, se ha planteado la siguiente ecuación.



Los valores obtenidos de potencial redox para el material macrocristalino ($n \rightarrow \infty$) y para un solo átomo ($n=1$) son 0.779 y -1.80 V/ENH, respectivamente [20]; está marcada variación en el carácter reductor de la plata pone en evidencia el interés de trabajar con materiales de plata nanoestructurada ya que sus valores de potencial redox y en consecuencia su carácter reductor estará comprendido entre estos valores y correspondería a los estados intermedios de valores de n . Los casos intermedios en número de átomos están relacionados con nanopartículas de diferentes tamaños. Estos valores pueden ser relacionados con la densidad de estados energéticos de las nanopartículas metálicas, la cual se encuentra en un estado intermedio entre un átomo aislado y el material macrocristalino [8]. Desde el punto de vista práctico, la ventaja directa en la disminución de dimensiones es un incremento en la capacidad de reducción de Ag. Tomando esto en consideración, se emplean dichas ventajas en la reducción de diversos contaminantes orgánicos.

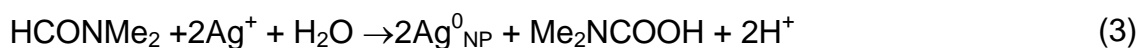
Otra aplicación directa de la plata nanoestructurada para la degradación de contaminantes está relacionada con su aplicación en la fabricación de ensamblajes metal-semiconductor. Por ejemplo, la fotodegradación de los colorantes azo mediante

el uso de ZnO, puede ser mejorada depositando nanoestructuras de metales de transición en su superficie como la plata [27]. El carácter conductor de estos metales disminuye la recombinación, ya que permite que una vez que los electrones están localizados en la superficie de la nanopartícula, estos migren a la banda de conducción del metal y ahí se mantengan. Esto tiene como consecuencia la estabilización de huecos (h^+) en la banda de valencia y de esta forma, aumentara su reactividad [27]. En la literatura se ha informado buenos resultados en el uso de ZnO con Ag depositada para la fotodegradación de anaranjado de metilo [23]. La actividad fotocatalítica del ZnO con Ag se ha observado también en azul de metileno, fenol y rodamina, ente otros [23].

1.10 Síntesis de Ag^0 nanoestructurada

Para muchos metales nanoparticulados existe una gran variedad de técnicas para su obtención ya sean basadas en procesos físicos o químicos. Los procesos químicos presentan la ventaja de poder ser implementados en condiciones de aplicación más sencillas con respecto a los métodos basados en procesos físicos que requieren en algunos casos condiciones de temperatura o presión elevadas.

Para el caso de la síntesis de metales de valencia cero por vía química existen un sin número de procesos disponibles basados en procesos tipo sol-gel o en el uso de disolventes orgánicos. Por ejemplo, la síntesis de las nanopartículas de Ag^0 puede llevarse a cabo mediante la disolución de $AgNO_3$ en dimetilformamida (DMF) a $60^\circ C$, en presencia del estabilizador 3-aminotrimetoxisilano [8]. Los resultados de la síntesis pueden controlarse mediante la modificación de la temperatura, cantidad de modificador, sal de partida o usado diversos agentes reductores. Esto con el fin de cambiar la velocidad de reducción de la plata, para obtener nanopartículas de distintos tamaños, en el intervalo de la escala nanométrica, de entre 10 a 100 nm.



Igualmente, está ampliamente reportada la síntesis de nanopartículas de Ag en DMSO en presencia de citratos y una cantidad mínima de agua [8].

Otra técnica utilizada es la implementación de un péptido que es capaz de controlar la forma y el tamaño de las nanopartículas. Se han obtenido nanoestructuras químicas cristalinas de nanopartículas de plata sobre caras preferenciales de compuestos de inclusión de α -ciclodextrina con huéspedes surfactantes [20]. Las nanoestructuras soportes se construyeron con la matriz y los huéspedes que se incluyen periódicamente en la estructura cristalina.

Con lo anterior se muestra que existen diferentes tipos de técnicas para la síntesis de Ag° nanoparticulada, pero así como sus ventajas como la obtención de forma y tamaño con orientaciones preferenciales, tienen sus desventajas, como la utilización de disolventes orgánicos volátiles como DMSO, así como su baja eficiencia en recuperación del reactivo utilizado al producto obtenido. Es por esto que se piensa en la utilización de disolventes neutéricos que dan una alternativa a las utilizar las técnicas de síntesis ya utilizadas.

1.11 Obtención de metales nanoestructurados en líquidos iónicos

Debido al potencial que presenta el uso de LI para obtener materiales nanoestructurados con mejoras en las propiedades fotocatalíticas y reactivas, se plantea su uso como medio de reacción para llevar a cabo la síntesis de metales nanoestructurados como los metales nobles o como el Fe. Se pretende con ello implementar desarrollos tecnológicos basados en el uso de materiales eficientes que resulten útiles para dar tratamiento a las aguas contaminadas e incrementar su potencial de reúso, empleando medios de síntesis ambientalmente amigables. Las características distintivas de este proyecto se enfocan al uso de medios no convencionales (LI) [8] como disolventes ecológicos para la síntesis de un metal modelo: la plata. El propionato de 2- hidroxietilamonio, a diferencia de los LI a base de piridinius o imidazolios como cationes o de aniones que contienen fósforo o flúor, no presentan asociada una toxicidad determinada [2, 8].

En este sentido, el uso de los LI para aplicaciones industriales es diverso y las principales aplicaciones reportadas corresponden al empleo de LI a base de imidazolio. En la actualidad, las principales aplicaciones desarrolladas utilizan LI a base de 1-alkil-3 imidazolio con diversos aniones asociados y corresponden principalmente a aplicaciones desarrolladas en síntesis orgánica e inorgánica y de polímeros [2]. Actualmente un campo emergente de aplicación corresponde a su uso en la síntesis de

materiales específicos y principalmente en la síntesis de nuevas nanoestructuras que representa un gran potencial de investigación y desarrollo y a este nuevo campo corresponde esta propuesta de proyecto de tesis.

Existen diversos antecedentes del uso de los LI a base de imidazolio para la electrosíntesis y síntesis química de nanoestructuras y de partículas metálicas como Pd, Ir o partículas metálicas como nanoclusters de Ge [5, 6]. En algunos casos pueden obtenerse por ejemplo alambres de Ti sobre grafito por reducción electroquímica, en los que se aprovecha la amplia ventana electroquímica del LI y su relativamente alta polaridad. De igual manera, dado que según la combinación de anión-cation pueden obtenerse LI con ventanas electroquímicas de más de 4V, los LI pueden utilizarse como disolventes adecuados para el electrodeposición de películas nanocristalinas de alta calidad de metales, aleaciones o semiconductores, con principal interés en aquéllos que no pueden depositarse a partir de soluciones acuosas tales como los metales ligeros o refractarios.

Como ejemplo puede citarse la electrosíntesis de nanoestructuras de Fe a partir del LI formado por la mezcla de AlCl_3 y cloruro de 1-butil-3 imidazolio o la formación de nanopartículas muy pequeñas y estables de Ir y Ru (2-2.5 nm de diámetro) por reducción química [6,10]. Las nanopartículas metálicas son extremadamente estables en LI que actúa como un sistema disolvente-estabilizador.

Para estas aplicaciones específicas de los LI en la síntesis electroquímica de materiales nanoestructurados, se aprovechan sus principales ventajas como disolvente, entre las que se pueden citar las siguientes [5, 8, 10]:

- Amplia ventana de potenciales útiles.
- Poseen bajas energías de interfase con objetos grandes lo que se traduce en una buena solvatación o estabilización de especies moleculares. La estructura del LI puede ser tal que proporcione regiones hidrofóbicas y una elevada polarizabilidad direccional lo que equivale a considerar a todo el medio como un ligante.
- La baja volatilidad permite llevar a cabo reacciones de síntesis sin pérdida del disolvente.

- Es posible llevar a cabo síntesis que involucren precursores muy polares en condiciones ambientales y en ausencia de agua. De esta forma puede suprimirse la formación de especies hidroxiladas u oxihidratadas, lo que permite la formación directa de óxidos cristalinos.
- Los LI son medios altamente estructurados por lo que pueden ser considerados como disolventes supra moleculares lo que en principio facilita la organización interna y en consecuencia la obtención de estructuras a nanoescala.

Estas características distintivas de los LI como disolvente, además de las diferencias de reactividad de los precursores con respecto a la observada en agua serán las bases del diseño y optimización de los sistemas reaccionantes para la síntesis de los materiales de interés.

Capítulo 2.-

Metodología experimental

Capítulo 2 – Metodología experimental

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en este proyecto se adquirieron comercialmente, de grado analítico, sin una posterior purificación. Se empleó 2-hidroxiethylamina (etanolamina) $[\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}]$ 99.0 % marca SIGMA-ALDRICH; ácido propiónico $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]$ 99.0 % marca J. T. Baker; nitrato de plata $[\text{AgNO}_3]$ 99.0 % marca SIGMA-ALDRICH; hidróxido de sodio $[\text{NaOH}]$ 98.3 % marca J. T. Baker; ácido clorhídrico $[\text{HCl}]$ 38.6 % marca J. T. Baker; borohidruro de sodio $[\text{NaBH}_4]$ marca SIGMA-ALDRICH; ácido fórmico $[\text{CH}_2\text{O}_2]$ 96 % marca SIGMA-ALDRICH; acetona $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]$ 99.9 % marca SIGMA-ALDRICH; Hidrazina $[\text{N}_2\text{H}_4]$ 98 % marca SIGMA-ALDRICH; nitrato de potasio $[\text{KNO}_3]$ marca Fermont, agua $[\text{H}_2\text{O}]$ destilada.

2.2 Síntesis del propionato de 2 – hidroxietilamonio

Debido a la naturaleza del LI elegido para llevar a cabo la síntesis, un líquido iónico prótico, la técnica que se utilizó para su preparación fue la de neutralización ácido-base utilizando como precursores sus correspondientes ácido y base de Brønsted: ácido propiónico y etanolamina. La técnica de neutralización ácido-base es uno de los métodos de elaboración más simples y con mejor desempeño para la manufactura de LI próticos, permitiéndonos sintetizar una gran gama de LI, incluidos los basados en protones amínicos.

Mediante esquemas eficientes y económicos, este método no requiere de materiales ni instalaciones complicadas, se evita el uso de procesos adicionales de purificación [9].

Para llevar a cabo la preparación del propionato de 2-hidroxietilamonio, se utilizó una celda de vidrio encaquetada con 4 entradas, con agitación magnética, para mantener la mezcla homogénea, bajo una atmósfera controlada de Nitrógeno. La agitación se realizó con ayuda de una parrilla de agitación [marca Thermo Scientific 18 x 18 cm MODELO SP-131325], controlando la temperatura de la celda con un baño circulador

refrigerado [Baño 9112 programable POLYSCIENCE Modelo: Refrigerated Bath/Circulator], manteniendo en la mezcla de reacción una temperatura inicial de 11°C y bajándola hasta 4°C como temperatura final. Lo anterior, en un intervalo de tiempo que es lo que dura el goteo, mientras más lenta sea la velocidad de adición, mejor se realizara la síntesis. Es necesario llevar a cabo la síntesis en condiciones muy controladas de temperatura debido a que por la naturaleza altamente exotérmica de la reacción de neutralización, deben evitarse los aumentos locales de temperatura que pueden tener como consecuencia la formación de productos secundarios o de descomposición. Una vez finalizada la neutralización, la temperatura del reactor fue incrementada lentamente hasta 25°C para estabilizar el líquido iónico a temperatura ambiente. La adición del ácido a la etanolamina se llevó acabo con un goteo controlado en relaciones estequiométricas [Figura 2.1] cuando se preparó el líquido 1:1 o con las correspondientes relaciones estequiométricas para otros casos (1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5).

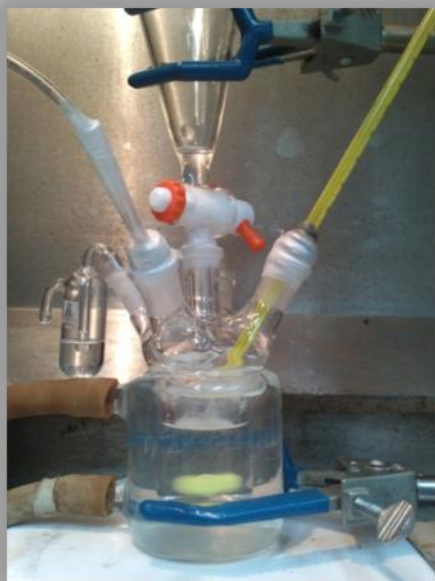


Figura 2.1- Montaje de celda para síntesis de líquido iónico, propionato de 2 – hidroxietilamonio

2.3 Caracterización del líquido iónico

2.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT)

Esta técnica permite identificar los grupos moleculares presentes en la muestra que se analiza de acuerdo a las señales observadas asociadas a las vibraciones moleculares reportadas en la literatura. Para el líquido iónico obtenido, los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un Espectrofotómetro de Infrarrojo marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 570, acoplado a unidad de cómputo con el software OMNIC 8.0. Se realizó la espectroscopía en una celda de acero inoxidable de 2 cm de diámetro y 0.5 cm de profundidad, en un esquema de reflexión difusa a 30°, con un total de 150 ciclos para líquidos a las muestras 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5 antes y después de la síntesis de Ag.

2.3.1 Resonancia magnética nuclear (RMN-¹H)

La RMN-¹H nos permite conocer las estructuras moleculares y la identificación de las especies presentes, gracias a la energía absorbida por cada grupo funcional. En nuestro caso, los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro de resonancia magnética nuclear con transformada de Fourier (FT-NMR) marca Anasazi Instrument Inc. a 60 MHz acoplado a un equipo de cómputo con el software Nuts. Los espectros fueron obtenidos para todas las muestras sintetizadas en relaciones estequiométricas antes y después de la síntesis de Ag. Como estándar de referencia externa se utilizó una disolución constituida por 98% n-propilbenzoato + 2%TMS (tetrametil silano).

2.4 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de interés del líquido iónico obtenido

2.4.1 Conductividad

La conductividad es una propiedad de gran importancia en el LI ya que está directamente relacionada con la cantidad de especies cargadas presentes, capaces de participar en la conductividad iónica del medio y que es proporcional al número de iones presentes. Su valor, junto con el valor correspondiente de viscosidad, permite clasificar el LI obtenido como un líquido iónico con buena conductividad, en comparación con un electrolito acuoso fuerte. Para los LI obtenidos, la conductividad fue medida para cada una de las relaciones estequiométricas de líquido iónico preparado, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5, con un módulo de conductividad con control táctil marca Metrohm con un electrodo de la misma marca de Pt 1000/B/2 $C = 0.64 \text{ cm}^{-1}$. Tomando como disolución patrón una solución acuosa de KCl comercial, con una conductividad de $100 \mu\text{S/cm}$ a 25°C .

2.4.2 Viscosidad

Este parámetro es medido para evaluar de manera relativa las variaciones en la velocidad de transporte de masa que podrían tener debida al cambio por el cambio en la composición del líquido iónico. Las viscosidades de los distintos líquidos iónicos sintetizados fueron medidas por medio del uso de un viscosímetro Brookfield RV DV-II+ pro usando una espiga cilíndrica número 21.

2.5 Síntesis de Ag⁰ nanoparticulada en líquidos iónicos

2.5.1 Síntesis química de Ag⁰ nanoparticulada

Para la síntesis química de las nanopartículas de Ag⁰ se llevaron a cabo experimentos preliminares utilizando AgNO₃ como fuente de iones Ag⁺ y diferentes reductores: N₂H₄, CH₂O₂, NaBH₄. Cabe destacar que la selección de estos reductores en los líquidos iónicos de estudio, se realizó tomando en consideración su capacidad para reducir compuestos orgánicos e inorgánicos y su estabilidad; así por ejemplo, el NaBH₄ se seleccionó porque es un agente reductor usado en fármacos y otros compuestos orgánicos, que es soluble en agua, alcoholes y reacciona con ellos con relativa lentitud. En el caso de la hidracina (N₂H₄) se seleccionó porque también se utiliza en la transformación, síntesis de fármacos y sirve para catalizar procesos de polimerización; en el caso del CH₂O₂, al ser un ácido carboxílico utilizado como precursor del líquido iónico, podría interactuar directamente con la sal de Ag⁺ sin tener que reaccionar con el disolvente.

Al utilizar los diferentes reductores anteriormente mencionados, se observó una reacción inmediata con el líquido iónico o con sus precursores en ausencia y presencia de iones plata, a pesar de que las concentraciones que se utilizaron fueron alrededor de 10⁻³ M para los 3 casos; por esto se descartó su uso. Por otro lado, de acuerdo con la literatura [4], la etanolamina posee en determinadas condiciones la capacidad de reducir diferentes compuestos por lo que se evaluó su capacidad para reducir directamente a los iones Ag⁺. Lo anterior representa la ventaja de contar directamente con el reductor necesario en el mismo medio de reacción.

Para evaluar la capacidad de obtener plata directamente en el líquido iónico sin necesidad de añadir un reductor externo, se llevaron a cabo pruebas preliminares utilizando una disolución de una concentración dada de plata y evaluando su evolución con el tiempo. La disolución empleada fue una disolución 0.023 M de AgNO₃ en el líquido iónico. Se observó un cambio prácticamente inmediato en el color de la solución de amarillo ámbar a gris oscuro. Con el fin de evaluar la eficiencia del proceso de reducción y, por ende, el rendimiento de la síntesis química de plata, se procedió a la separación del sólido obtenido. Sin embargo, ésta no pudo ser evaluada debido a la

dificultad para llevar a cabo la separación efectiva del sólido por la alta viscosidad del medio de reacción.

Por lo anterior se decidió utilizar un co-disolvente para disminuir la viscosidad del líquido iónico. Se optó por utilizar uno de los precursores como co-disolvente, la etanolamina, ya que es parte integrante del líquido iónico y además es el reductor directo de los iones de Ag.

Para encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis de plata en estos medios (líquido iónico + precursor en exceso) se prepararon diferentes mezclas en relaciones estequiométricas de precursores de líquido iónico, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, favoreciendo la etanolamina. Todos los experimentos se llevaron a cabo añadiendo a cada mezcla la cantidad de AgNO_3 necesaria para tener al final una disolución 0.023 M de AgNO_3 . Después de preparar la disolución, se sometió a centrifugación (4000 revoluciones/minuto) durante 12 horas; el sólido obtenido fue separado por decantación. Los resultados obtenidos permitieron elegir los líquidos iónicos en los que la separación del sólido obtenido era más adecuada. Las composiciones elegidas corresponden a las mezclas 1:4 y 1:5 que son las únicas en las que se obtienen disoluciones transparentes después de la centrifugación, sin sólido suspendido.

Con el fin de llevar a cabo la evaluación precisa de eficiencia de recuperación de la síntesis de plata en estos medios, se realizaron experimentos en los disolventes seleccionados incrementando la concentración de AgNO_3 . Las concentraciones utilizadas fueron 0.023, 0.058, 0.1, 0.29 y 0.58 M, en un tiempo de reacción aproximado de 45 minutos, encontrándose un mayor porcentaje de recuperación la de mayor concentración.

Con base en lo anterior, se diseñó la siguiente matriz experimental, para llevar un estudio sistemático del proceso.

Tabla 1- Matriz experimental de las muestras de líquido iónico para la síntesis de Ag nano.

1:1		1:4		1:5	
A	25 °C	F	25 °C	K	25 °C
B	40 °C	G	40 °C	L	40 °C
C	60 °C	H	60 °C	M	60 °C
D	+ 10 % H ₂ O	I	+ 10 % H ₂ O	N	+ 10 % H ₂ O
E	+ 20 % H ₂ O	J	+ 20 % H ₂ O	O	+ 20 % H ₂ O

2.5.2 Caracterización de Ag^o nanoparticulada

El sólido obtenido en los diferentes líquidos iónicos utilizados fue separado por centrifugación y decantación para su posterior lavado y secado. Los polvos obtenidos fueron caracterizados por las siguientes técnicas.

2.5.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras se colocaron en un difractorómetro marca Bruker, modelo D8 Advance y los correspondientes difractogramas se obtuvieron en las siguientes condiciones: un incremento de 0.04, # steps = 1875 cada 2 segundos, en un sólo barrido, con una rejilla de 6 mm, en un intervalo de 2θ de 10 – 85.

2.5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se tomaron micrografías en las instalaciones de CIDETEQ, con un Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5400LV, soportadas sobre una cinta magnética de carbón.

2.5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Los experimentos se realizaron en las instalaciones de la UNAM Juriquilla en la división de Neurobiología con un microscopía JEOL modelo JEM-1010 que opera con un haz de electrones producido por un filamento de tungsteno en una columna de alto vacío y usando un rango de alto voltaje (60-80 kV). El microscopio cuenta con una cámara digital ORIOUS de Gatan.

2.5.3 Deposito químico de Ag° sobre ITO y ITO/ TiO_2 como sustrato en líquido iónico

Dado que una de las perspectivas planteadas para emplear la plata nanoparticulada es aplicarla en procesos de tratamiento de efluentes, se evaluó la factibilidad de obtener las nanoparticulas depositadas de manera selectiva sobre un sustrato determinado. El sustrato elegido fue ITO (vidrio conductor de estaño dopado con Indio) e ITO/ TiO_2 , ya que este podría servir como soporte de las nanopartículas de Ag, y también así, aprovechar sus propiedades ópticas semiconductoras [28]. Por lo anterior se decidió hacer un depósito sistemático de Ag en ITO tipo electroless, utilizando el líquido iónico como medio de reacción. La secuencia experimental utilizada se esquematiza en la figura 2.2.

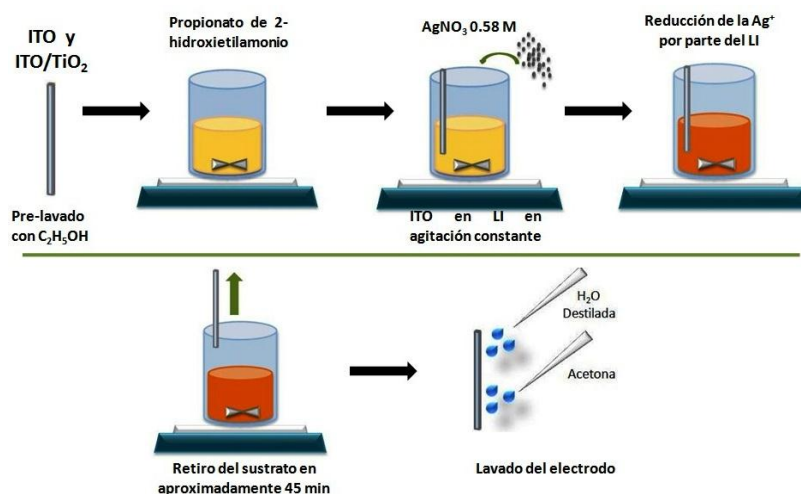


Figura 2.2- Esquema de la metodología experimental utilizada para el depósito de Ag sobre ITO.

Como se muestra en la figura anterior, los sustratos fueron inmersos en el líquido iónico y se agregó la cantidad de sal de plata necesaria para tener una concentración final de 0.58 M de AgNO_3 . La reacción se llevó a cabo durante 30 minutos, tiempo determinado con base en experimentos preliminares y después del cual no se observan cambios significativos en la disolución de proceso. Posteriormente, se llevó a cabo el lavado de los sustratos y se procedió a su caracterización electroquímica a temperatura ambiente.

2.5.4 Caracterización electroquímica de los sustratos de ITO, ITO/ TiO_2 en ausencia y en presencia de depósitos de plata.

Los sustratos utilizados para el depósito químico de plata (ITO e ITO/ TiO_2) fueron posteriormente caracterizados electroquímicamente con el fin de poner en evidencia la presencia de un depósito de plata en su superficie. La caracterización se llevó a cabo utilizando la técnica de voltametría cíclica, utilizando el dispositivo experimental que se esquematiza en la figura 2.3.

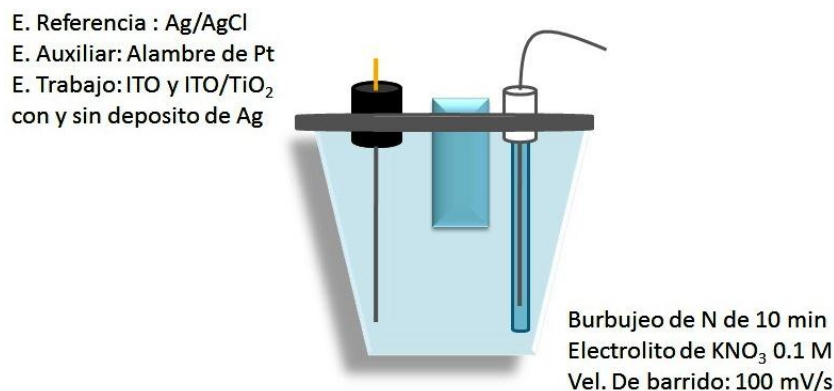


Figura 2.3- Dispositivo experimental para la caracterización electroquímica de los depósitos de Ag en la superficie del ITO.

Se empleó una celda electroquímica convencional de 3 electrodos con una capacidad de 25 ml, utilizando un electrolito acuoso de KNO_3 0.1 M, como electrodo de referencia $\text{Ag}|\text{AgCl}$ Saturado, como contra electrodo un alambre de Pt, y el electrodo de trabajo fue ITO con su respectiva modificación, variando el área de acuerdo a la

superficie sumergida en el electrolito. Siendo esta medida, tomada después de cada prueba. Empleando una velocidad de barrido de 100 mV/s, en una ventana de potencial de 350 a -300 mV.

2.6 Evaluación del cambio en composición del líquido iónico asociado al consumo de etanolamina durante la síntesis de plata nanoparticulada.

Dado que uno de los fines planteados a largo plazo es utilizar los líquidos iónicos como disolventes ecológicamente amigables para la síntesis de plata nanoparticulada, se evaluó la modificación en su composición después de haber llevado a cabo la síntesis de la plata nanoparticulada. Lo anterior tiene como objetivo determinar los cambios en composición asociados a la reacción de reducción de la plata con la etanolamina.

Los experimentos se llevaron a cabo preparando disoluciones acuosas del LI antes y después de la reacción de síntesis (0.014 M) y fueron tituladas con NaOH de concentración conocida (10^{-1} M). El pH fue monitoreado durante la adición gota a gota del valorante correspondiente, potenciómetro para medición de pH con control táctil marca Metrohm con un electrodo de vidrio la misma marca de vidrio. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Capítulo 3.- Resultados

Capítulo 3.- Resultados

3.1 Síntesis del líquido iónico (propionato de 2 – hidroxietilamonio)

Los primeros objetivos particulares se enfocan a realizar la síntesis del LI, propionato de 2–hidroxietilamonio. Se llevó a cabo en condiciones previamente implementadas [9] y los resultados obtenidos permitieron corroborar su efectividad de la metodología de síntesis. De acuerdo con los resultados se obtiene un líquido muy viscoso de color ámbar variando su bajando la intensidad de este al aumentar la concentración de etanolamina agregada (Figura 3.1), a diferencia de sus precursores que son incoloros y de viscosidad similar a la del agua.



Figura 3.1- Fotografía del LI obtenido (propionato de 2 – hidroxietilamonio)

El líquido iónico obtenido fue caracterizado por FT-IR y RMN-¹H, fueron evaluadas sus propiedades fisicoquímicas como viscosidad y conductividad, obteniéndose los resultados que se comentan a continuación.

2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT)

Se caracterizaron las muestras de líquido iónico 1:1, 1:4 y 1:5, así como también los precursores, etanolamina y ácido propiónico, para observar la variación de los espectros de infrarrojo una vez que ocurre la reacción de formación del LI y así como la modificación de los espectros cuando se tiene un exceso de uno de los precursores

(etanolamina) y que corresponde a la respuesta de los otros LI estudiados. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 3.2

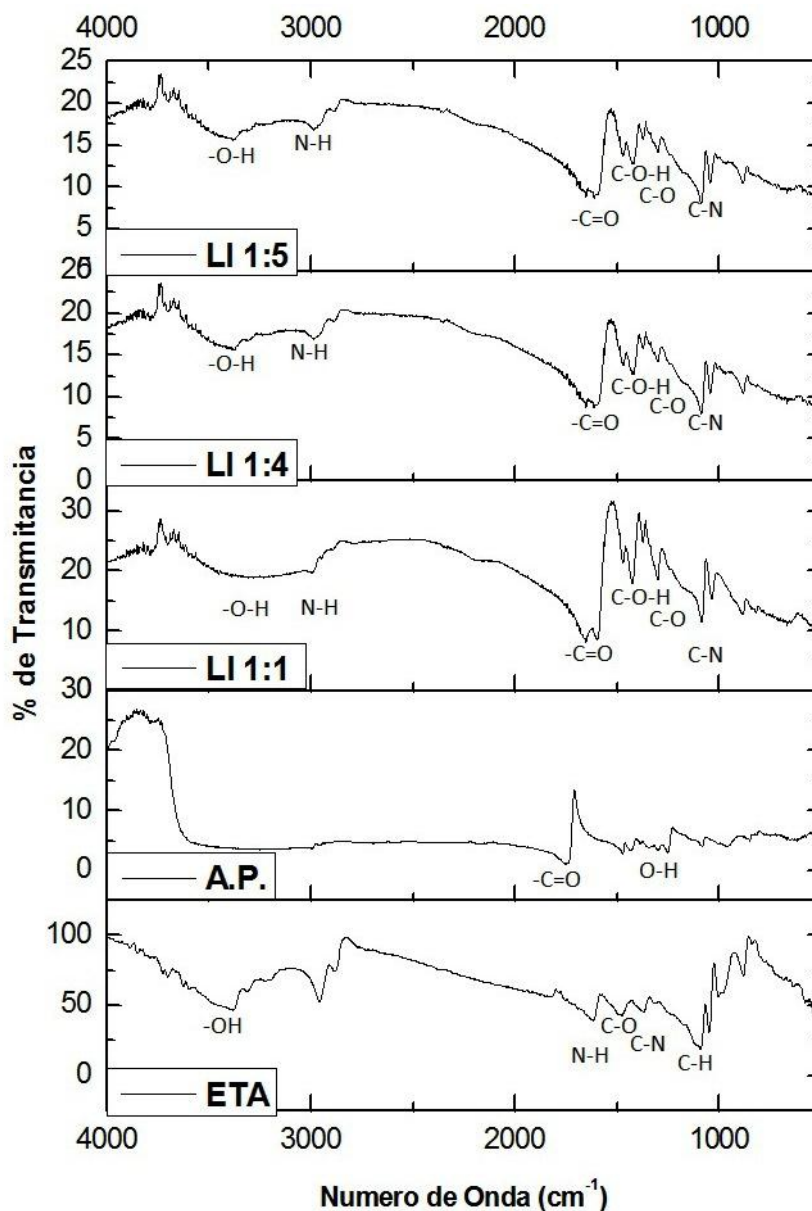


Figura 3.2- Espectros de Etanolamina (ETA), ácido propiónico (AP) y líquido iónico 1:1, 1:4 y 1:5, en orden ascendente respectivamente.

De la figura 3.2 se observa que la ETA muestra las vibraciones moleculares características para este compuesto, se observa una señal en 1085 cm^{-1} vibrando mediante deformación fuera del plano, que corresponde a la presencia de enlaces de tipo C-H; de igual manera, las señales encontradas en 1618 cm^{-1} vibrando en flexiones asimétricas, que dan evidencia de enlaces N-H [29]. También se observa en 1481 cm^{-1}

la presencia del enlace C-O con vibraciones tipo flexión asimétrica, además de un último enlace característico para la etanolamina en el número de onda 1368 cm^{-1} , debido al enlace C-N con vibración tipo flexión simétrica.

En el espectro correspondiente al A.P. se observan dos señales importantes: una de ellas presente en rango de 1763 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace $\text{C}=\text{O}$ [29] y otra alrededor de 1263 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace O-H del tipo flexión simétrica. Éstas son las únicas señales diferenciables que se pueden observar en el ácido propiónico debido a que en el resto del espectro se observa una señal ancha en el intervalo de 2000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , asociada a la presencia del grupo OH del ácido carboxílico; la señal observada es más ancha de lo habitual lo cual se asocia a la posible presencia de humedad en la muestra analizada.

Para las diferentes muestras de líquido iónico se observa un comportamiento similar en la zona comprendida entre 1000 cm^{-1} y 1900 cm^{-1} ; en esta zona se observan señales debidas a las vibraciones de los grupos N-H en 2990 cm^{-1} , O-H en 3344 cm^{-1} y C-N en 1085 cm^{-1} , C=O en 1658 cm^{-1} , C-O en 1295 cm^{-1} y C-O-H en 1416 cm^{-1} [29], que aparecen muy próximas pero son fácilmente diferenciables e identificables y se asocian a la formación del líquido iónico, por ser sensiblemente diferentes en forma y posición a las obtenidas con los precursores. A continuación se presenta una tabla de valores para las vibraciones moleculares en IR-FT.

Tabla 2.- Valores y tipo de vibración registrado [33]

Etanolamina

Enlace	cm^{-1}	Vibración
C-H	1085	Deformación
N-H	1618	Flexión asimétrica
C-O	1481	Estiramiento asimétrico
C-N	1368	Flexión simétrica

Ácido propiónico

O-H	1263	Flexión asimétrica
C=O	1763	Alargamiento-acortamiento

Líquido Iónico

-O-H	3344	Flexión simétrica
N-H	2990	Deformación

C=O	1658	Alargamiento-acortamiento
C-O-H	1416	Alargamiento – acortamiento
C-O	1295	-----
C-N	1085	Oscilaciones tipo estrechamiento

En el caso de los líquidos iónicos preparados con exceso de etanolamina, muestras 1:4 y 1:5, se observa como es de esperarse, un aumento en las señales correspondientes a la etanolamina, debido a que existe al incremento en su concentración en esta mezcla de reacción por encontrarse en cantidades superiores a las requeridas estequiométricamente para llevar a cabo la formación del LI.

Cabe mencionar que IR-FT ha sido utilizada anteriormente en el grupo de trabajo para evaluar la eficiencia de síntesis de LI a base de formiatos y de acetatos [9]; los resultados obtenidos en nuestro caso son similares; en este sentido, si bien, los espectros de IR no permiten determinar de manera cuantitativa la eficiencia del proceso de síntesis por la respuesta similar entre los precursores y el líquido obtenido, es posible descartar la presencia de amidas o productos de condensación asociables a reacciones secundarias o de descomposición debido a que no se observan señales en el intervalo de valores en que éstas se harían presentes. Con ello, es posible concluir que en las condiciones controladas de síntesis no hay formación de productos no deseados.

3.3 Caracterización por RMN-¹H

Con el fin de tener elementos complementarios para sustentar la identidad del LI formado, se llevó a cabo su caracterización por RMN de protón (RMN-¹H) para identificar los grupos presentes con hidrógenos diferenciados agrupados alrededor de un átomo central. Por medio de esta técnica se pretende confirmar la síntesis eficiente del LI, propionato de 2 – hidroxietilamonio y que no está ocurriendo una simple mezcla homogénea al momento de hacer la neutralización ácido – base. Los espectros obtenidos son los mostrados en la figura 3.3.

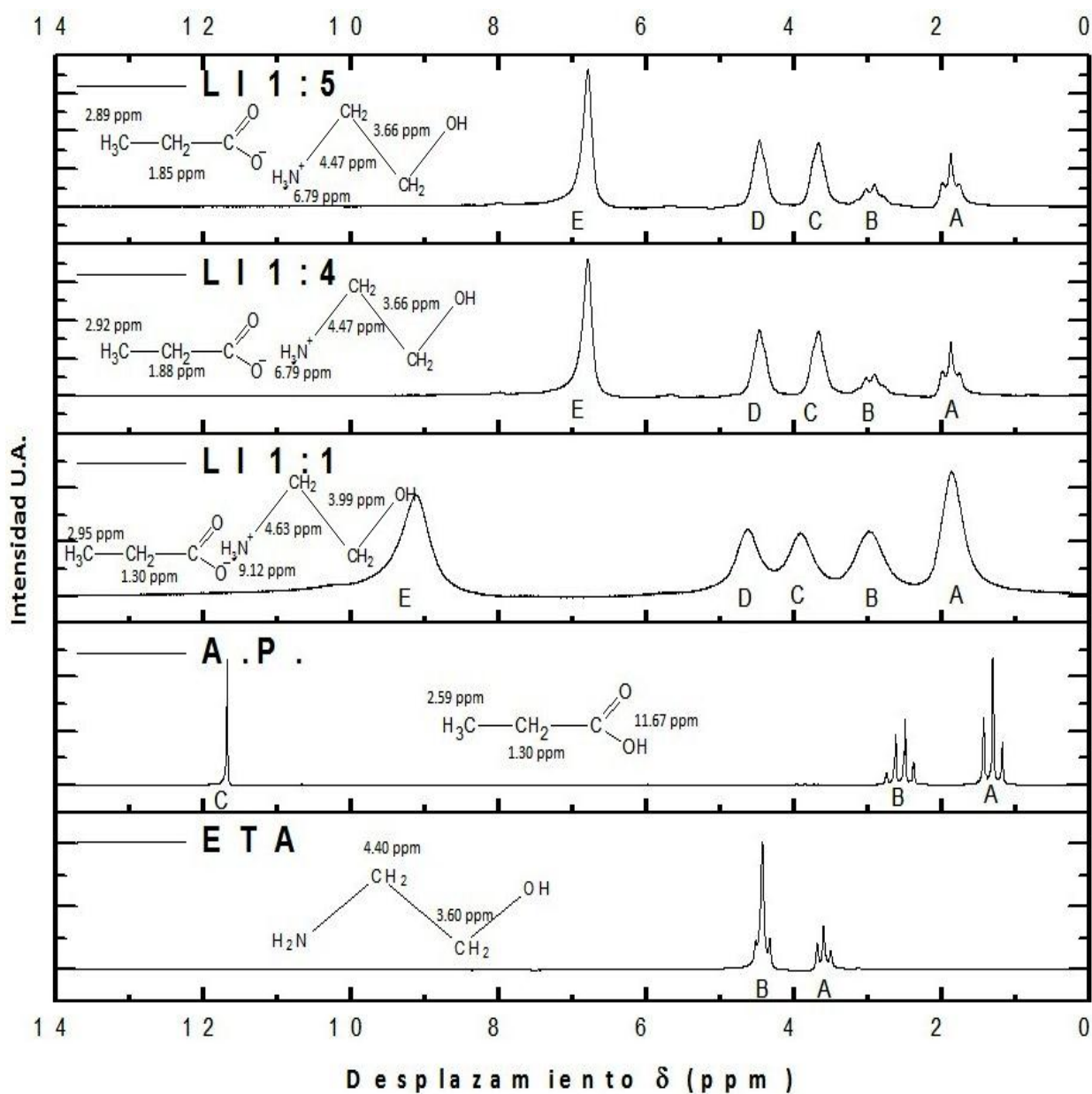


Figura 3.3- Espectros de RMN-H de las muestras de líquido iónico 1:1, 1:4 y 1:5 y sus precursores, ETA y A.P.

De la figura 3.3 se observa que en el espectro de la etanolamina (denominado ETA) se observan claramente sólo dos tripletes: uno anterior a 4 ppm ($\delta=3.61$ CH₂) (A), atribuido a los protones que se encuentran en el carbono que está unido al grupo -OH en la molécula de la etanolamina; de acuerdo con los resultados de la integración de señales a este triplete se le asocia un valor de dos protones. Hay que mencionar que el protón correspondiente al grupo -OH no se observa en el espectro de la resonancia. El otro triplete (B) observado aparece a valores de desplazamiento químico superiores a 4 ppm ($\delta=4.43$ CH₂) y se atribuye a los protones unidos al átomo de C vecino al grupo amino. El aspecto complejo de esta señal indica que no corresponde a un grupo funcional único, lo cual es confirmado por la integración de señales que da un valor de 4 protones; por lo anterior, se asume que corresponde a dos señales traslapadas.

Para el espectro correspondiente al ácido propiónico se observan 3 señales: la primera (señal A), es un triplete que se asocia al Carbono metileno ($\delta=1.29$ CH₂). La señal B presenta la forma de señal asociada a un cuádruplete, que correspondería a 3 protones, lo cual es confirmado con la integración de las señales; considerando la naturaleza de los grupos presentes en el ácido propiónico esta señal se atribuye al carbono metilo del ácido propiónico ($\delta=2.49$ CH₃). La tercera señal denominada C que presenta un amplio desplazamiento químico con respecto a las otras dos, a valores cercanos a 12 ppm ($\delta=11.67$ =C-OH), esta señal es atribuida al protón ácido del grupo carboxilo.

Para el líquido iónico 1:1 el espectro de RMN muestra señales anchas y sin acoplamiento; este comportamiento se asocia a la alta viscosidad del medio, ya que las líneas de banda ancha de la fuente es suficientemente grande como para enmascarar la estructura fina debida al entorno químico. Esto puede significar diferentes aspectos, es decir, corresponder a una mezcla de isotopos, lo cual no aplica en nuestro caso, y a que los espectros de líneas anchas se están obteniendo por lo general en campos magnéticos relativamente bajos.

En nuestro caso se utilizó un equipo de 60 MHz, a la cual le atribuimos este comportamiento. En el espectro obtenido se observan 5 señales, que corresponden a la suma de señales observadas para los precursores aunque aparecen a menores valores de desplazamiento químico que para el caso de los espectros obtenidos para los precursores aislados.

Para los líquidos iónicos preparados en exceso de etanolamina (muestras 1:4 y 1:5) se obtienen señales más definidas que en el caso del líquido iónico puro (1:1), lo cual es atribuido a la disminución de viscosidad que se tiene al trabajar en exceso de precursor. Similar al resultado obtenido para el líquido iónico 1:1, se observa un número de señales correspondiente a la suma de las señales observadas para los precursores, a menores valores de desplazamiento químico; se observa a la vez, un ligero desdoblamiento en las señales. En este caso, las señales C y D observadas son atribuidas a los carbonos de la etanolamina, tiene una ligera intensidad mayor que en las A y B que son atribuidas a las señales de los protones por parte del ácido carboxílico, y esto es debido al exceso de precursor (etanolamina) que existe en esas muestras.

3.4 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas (conductividad y viscosidad) de los líquidos iónicos sintetizados.

Se evaluó la conductividad de los diferentes líquidos iónicos sintetizados con el fin de determinar las diferencias en capacidad de transporte de carga que presentan al ir aumentando la concentración de uno de sus precursores. La caracterización se llevó a cabo para los LI preparados utilizando diferentes proporciones de precursores y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3- Variación de la conductividad con respecto a la cantidad de etanolamina en disolución.

Concentración de ETA	Conductividad eléctrica mS/cm
1:1	0.54
1:2	0.93
1:3	0.96
1:4	1.06
1:5	1.29

De los valores de conductividad mostrados en la tabla anterior, se observa que al aumentar la concentración de precursor, aumenta la conductividad del líquido iónico obtenido. Si se considera que el exceso de precursor actúa como diluyente del líquido

iónico, este incremento en conductividad no puede asociarse a un incremento de especies iónicas ya que el resultado final de trabajar con exceso de precursor equivale a una disminución de la concentración de especies iónicas. El comportamiento observado se asocia principalmente a la disminución drástica de viscosidad del LI al añadir un exceso de precursor, comportamiento previsto a partir de la regla de Walden que establece que "la fuerza que impide el movimiento de los iones en el líquido es una fuerza viscosa debido al solvente en el cual se encuentran inmersos los iones" [31]. Este comportamiento es de esperarse en presencia del exceso de precursor, ya que al ser alta la viscosidad del LI puro, los iones tienden a moverse con dificultad, debido a que las interacciones electrostáticas impiden el transporte de masa y por lo tanto, también el de carga. En cambio, al agregar exceso de uno de los precursores al momento de la síntesis, se disminuye. La viscosidad y por lo tanto, las interacciones electrostáticas disminuyen, es por ese motivo que el transporte de carga de los iones se realiza con mayor velocidad.

Los cambios en viscosidad al cambiar la composición del líquido iónico se muestran en la figura 3.4 que muestra la variación de la viscosidad con relación al exceso de precursor. Los datos se presentan en la tabla 4.

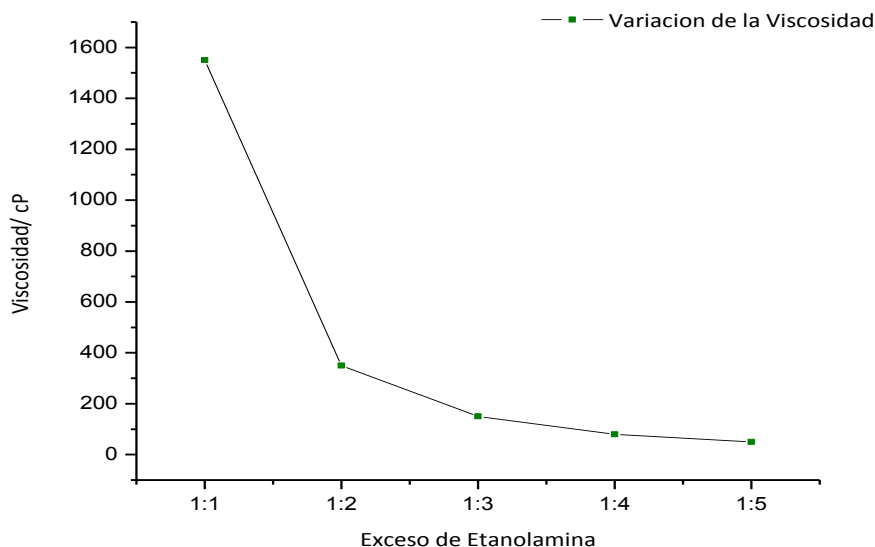


Figura 3.4- Variación de la viscosidad de propionato de 2-hidroxiethylamonio con respecto al exceso de etanolamina.

Tabla 4- Variación de la viscosidad con respecto al exceso de etanolamina en solución.

Concentración de ETA en exceso	Viscosidad en cP
1:1	1550
1:2	350
1:3	150
1:4	80
1:5	50

De acuerdo con los valores obtenidos, se confirma que efectivamente existe una disminución en la viscosidad en varios órdenes de magnitud, en presencia de un exceso de etanolamina con lo cual se comprueba que el incremento en la concentración de precursor en el LI cambia drásticamente las propiedades del medio. Con base en los resultados anteriores, se puede concluir que en presencia del exceso de precursor como co-disolvente, se mejoran las propiedades de transporte de materia (menor viscosidad, mayor coeficiente de difusión de una especie dada) sin decremento de sus capacidades de transferencia de carga (conductividad), por lo que los diferentes LI preparados siguen siendo adecuados para ser utilizados como disolventes.

3.5 Obtención de Ag⁰ nanoparticulada

Como ya se mencionó en la metodología, la síntesis de nanopartículas de plata se llevó a cabo en condiciones específicas seleccionadas con base en resultados de experimentos preliminares. Estas condiciones corresponden a trabajar con disoluciones de la sal precursora de plata a una concentración 0.58 M en cada uno de los LI preparados y que corresponden a las siguientes relaciones molares de ácido propiónico: etanolamina: 1:1, 1:4 y 1:5. El conjunto de condiciones estudiadas se muestra en la tabla 5 que se muestra a continuación.

Tabla 5- Matriz experimental de las muestras de líquido iónico para la síntesis de nanopartículas de Ag.

1:1		1:4		1:5	
A	25 °C	F	25 °C	K	25 °C
B	40 °C	G	40 °C	L	40 °C
C	60 °C	H	60 °C	M	60 °C
D	+ 10 % H ₂ O	I	+ 10 % H ₂ O	N	+ 10 % H ₂ O
E	+ 20 % H ₂ O	J	+ 20 % H ₂ O	O	+ 20 % H ₂ O

Para cada una de las mezclas estudiadas, una vez transcurrido el tiempo de aproximadamente 45 minutos como tiempo de reacción, las mezclas de reacción se sometieron a centrifugación, para su posterior decantación y separación.

Cabe mencionar que únicamente fue posible llevar a cabo una recuperación adecuada de la plata obtenida en los LI correspondiente a las relaciones estequiométricas **1:4 y 1:5**, ya que en el líquido iónico 1:1, 1:2 y 1:3, la alta viscosidad del medio dificulta la recuperación y cuantificación del sólido obtenido.

3.5.1 Caracterización por DRX

Los polvos obtenidos en los diferentes líquidos iónicos fueron analizados por DRX después de haber sido separados, lavados y secados. Lo anterior tiene como finalidad comprobar la naturaleza del sólido obtenido, verificar si efectivamente se trata de Ag⁰, y además con ayuda de la ecuación de Debye – Scherrer, determinar el tamaño de cristal promedio y si existe una dependencia de éste con las condiciones de síntesis.

En la figura 3.5 se muestran los difractogramas obtenidos; en todos los casos se observan únicamente las señales correspondientes a Ag⁰ (00-001-1164, FCC), con picos de diferente intensidad para las diferentes estructuras cristalinas que pueden existir. En todos los casos se observa que el arreglo cristalográfico 111 fue el favorecido por la mayoría de las muestras.

También se observa que al incrementar la temperatura de síntesis, la intensidad en las señales de las orientaciones cristalográficas se favorecen por igual, como se puede observar en el difractograma "H"; esto puede ser atribuido a que la reacción de reducción ocurre con mayor velocidad, ya que la reacción ya no está regida por la difusión de las especies en el medio viscoso, sino por la influencia de la temperatura en el medio.

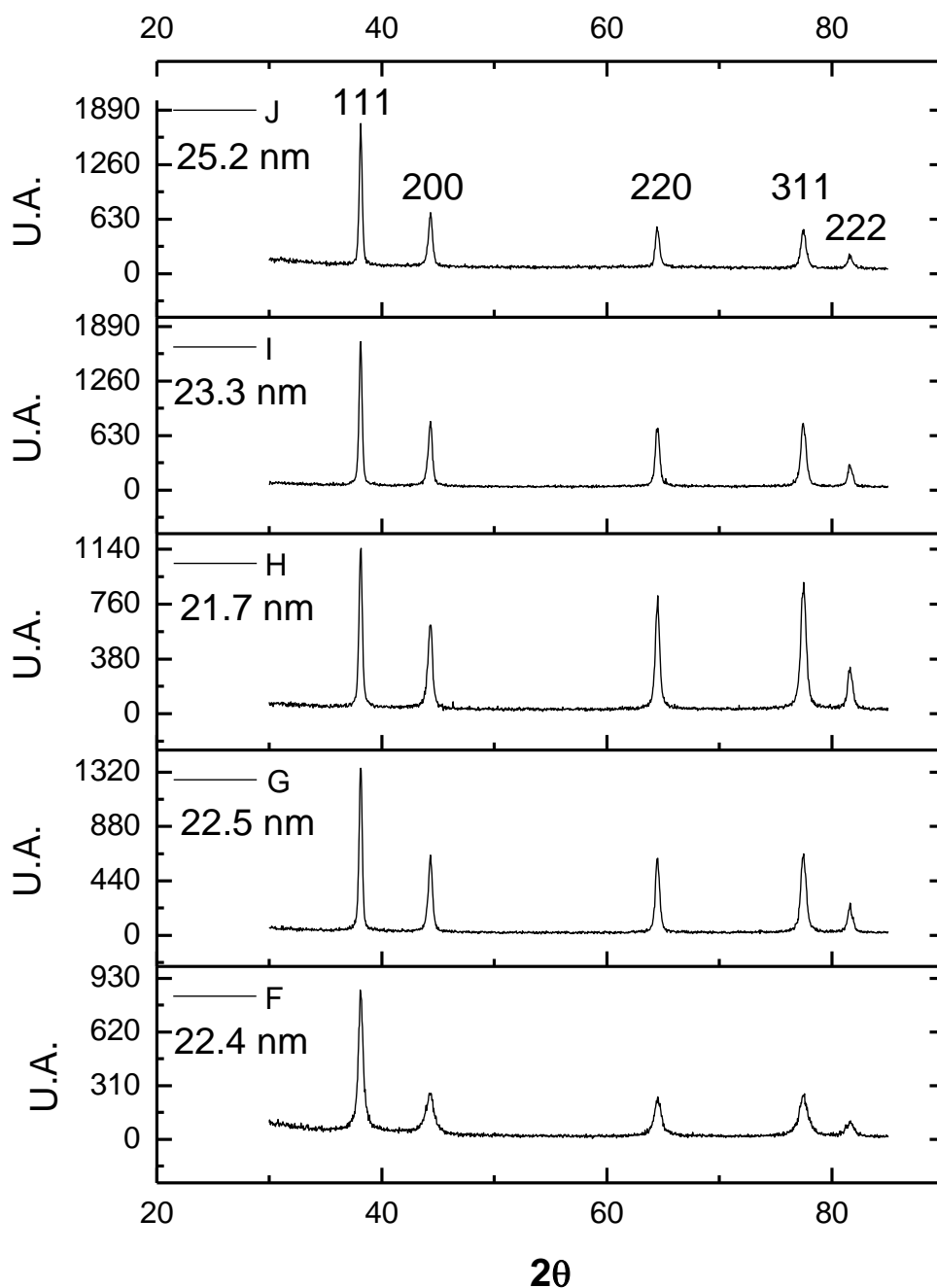


Figura 3.5- Difractogramas de rayos X de las diferentes condiciones de síntesis de Ag° en líquido iónico 1:4.

Puede observarse la orientación preferencial a partir de estos difractogramas la influencia de la presencia de agua en el medio de reacción, que es el caso de las muestras “I” y “J”. Se observa que la presencia de agua a pesar de producir una disminución en la viscosidad, no favorece una orientación determinada y se obtiene la misma proporción relativa de los diferentes arreglos cristalográficos que la obtenida a temperaturas menores y en ausencia de agua.

Utilizando los difractogramas obtenidos es posible determinar el tamaño de cristal promedio que se logra formar al cambiar las condiciones de síntesis. Para lo anterior, se aplica la ecuación de Debye – Scherrer, que se muestra a continuación [30].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Los tamaños promedio de cristal, determinados utilizando el pico de mayor intensidad para las diferentes condiciones de síntesis se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 6.- Variación del tamaño de cristal promedio para el líquido iónico 1:4

<i>Muestra</i>	<i>Tamaño de cristal promedio en nm</i>
<i>F</i>	22.4
<i>G</i>	25.5
<i>H</i>	21.7
<i>I</i>	23.3
<i>J</i>	25.2

Considerando estos resultados se observa que no existe un efecto de las diferentes condiciones evaluadas (temperatura y composición del LI) sobre el tamaño de cristal calculado; esto puede ser atribuido a que independientemente de las condiciones de síntesis, exceso de precursor, temperatura o influencia del agua la manera en la que la matriz química reduce y hace la nucleación de la Ag, aplica el mismo principio, el cual

será explicado con más detalle en las secciones posteriores de este trabajo. De manera similar, se obtuvieron los difractogramas de las muestras sintetizadas en el LI 1:5; para este LI se estudió de manera similar a lo realizado en el caso anterior, el efecto del aumento de temperatura y de la presencia de agua. Este esquema de estudio fue planteado de esta manera con el fin deponer en evidencia el efecto del incremento de la concentración de etanolamina sobre las características de Ag obtenida. Los difractogramas obtenidos se muestran a continuación en la figura 3.6.

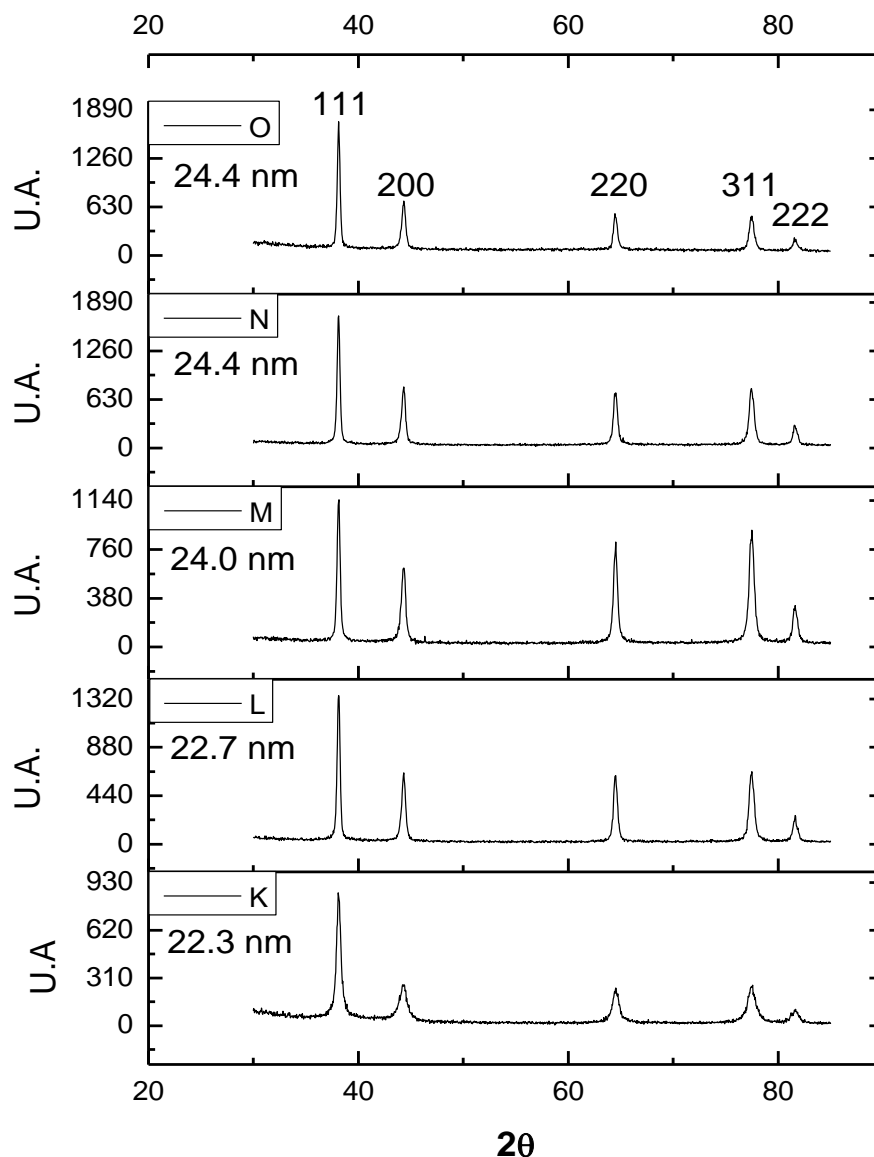


Figura 3.6- Difractogramas de rayos X de las diferentes condiciones de síntesis de Ag° en líquido iónico 1:5.

En los difractogramas anteriores, se puede observar el mismo tipo de respuesta en cuanto a picos presentes e intensidad relativa de los mismos que los observados para

las condiciones anteriormente evaluadas (líquido iónico 1:4); lo anterior indica que a pesar del aumento en la concentración de la etanolamina y por lo tanto de la concentración de reductor, no se observa un efecto en las características cristalográficas del polvo de Ag obtenido (00-001-1164, Red. FCC).

De igual manera que en el LI 1:4, en el LI 1:5, al aumentar la temperatura del medio, la distribución en los arreglos cristalográficos es más homogénea, es decir se incrementa la intensidad de los picos de menor intensidad, con lo que se puede mencionar, que a pesar del aumento en la concentración de uno de los precursores, al aumentar la temperatura, el fenómeno deja de ocurrir por difusión de especies.

Esto es comprobable, ya que es las muestras “N” y “O”, que son las que tienen un porcentaje de agua añadido, también favorecen solo un arreglo cristalográfico a pesar de disminuir la viscosidad del medio. En estas muestras también se calculó el tamaño de cristal promedio con la ecuación de Debye – Scherrer, obteniéndose los valores que se muestran a continuación.

Tabla 7- Variación del tamaño de cristal promedio para el líquido iónico 1:5

<i>Muestra</i>	<i>Tamaño de cristal promedio en nm</i>
<i>K</i>	22.3
<i>L</i>	22.7
<i>M</i>	24.0
<i>N</i>	24.4
<i>O</i>	24.4

En todos los casos, se obtiene tamaños de cristal muy aproximados entre sí, tanto en valores como órdenes de magnitud, a pesar de los arreglos cristalográficos y las diferentes condiciones de síntesis de las partículas de Ag.

Con lo que también se confirma, que al momento de hacer la reducción y nucleación de las partículas, el fenómeno es dependiente, directamente por el principio químico que está regido por la matriz en la que se realiza, que es el LI. Recordando que en esta prueba, la reducción, el arreglo cristalográfico y el tamaño de partícula, están regidos por diferentes principios, y no se pueden correlacionar, es decir, a pesar del aumento

de temperatura, no cambia el tamaño de cristal promedio, pero sí el arreglo cristalográfico favorecido, así como también, al agregarle agua como co-disolvente para reducir la viscosidad del medio, no cambian, ni las orientaciones cristalográficas, ni el tamaño de cristal promedio.

3.5.2 Caracterización por MET

La microscopía electrónica de transmisión (MET) es una técnica que permite observar el tamaño de partículas a nivel nanométrico. La técnica fue utilizada para determinar el tamaño de las partículas de plata obtenidas en diferentes condiciones. Las partículas separadas y secadas fueron dispersadas en acetona (por su rápida volatilización) y las imágenes obtenidas para la plata sintetizada en el LI 1:4 se muestran a continuación en la figura 3.7.

Como se puede observar, en la muestra “F” que corresponde al sólido sintetizado a 25°C, existen aglomeraciones muy grandes, esto se puede deber a que la viscosidad del líquido iónico en el que fue sintetizada, fue muy alta, y al momento de hacer la separación de partículas, las especies en suspensión fueron sometidas a una aglomeración mayor, para poder concentrarse en un polvo.

En las muestras “G, H, I y J”, existen partículas de menor tamaño, aunque también muestran aglomerados. Este tamaño menor puede ser debido a la disminución de la viscosidad al momento de la síntesis, tanto al agregarle agua, como al elevar la temperatura, lo que minimiza la aglomeración. En las imágenes obtenidas se observan como zonas oscuras restos de acetona que aún no terminaba de secarse cuando se estaban obteniendo las imágenes. (Figura 3.7)

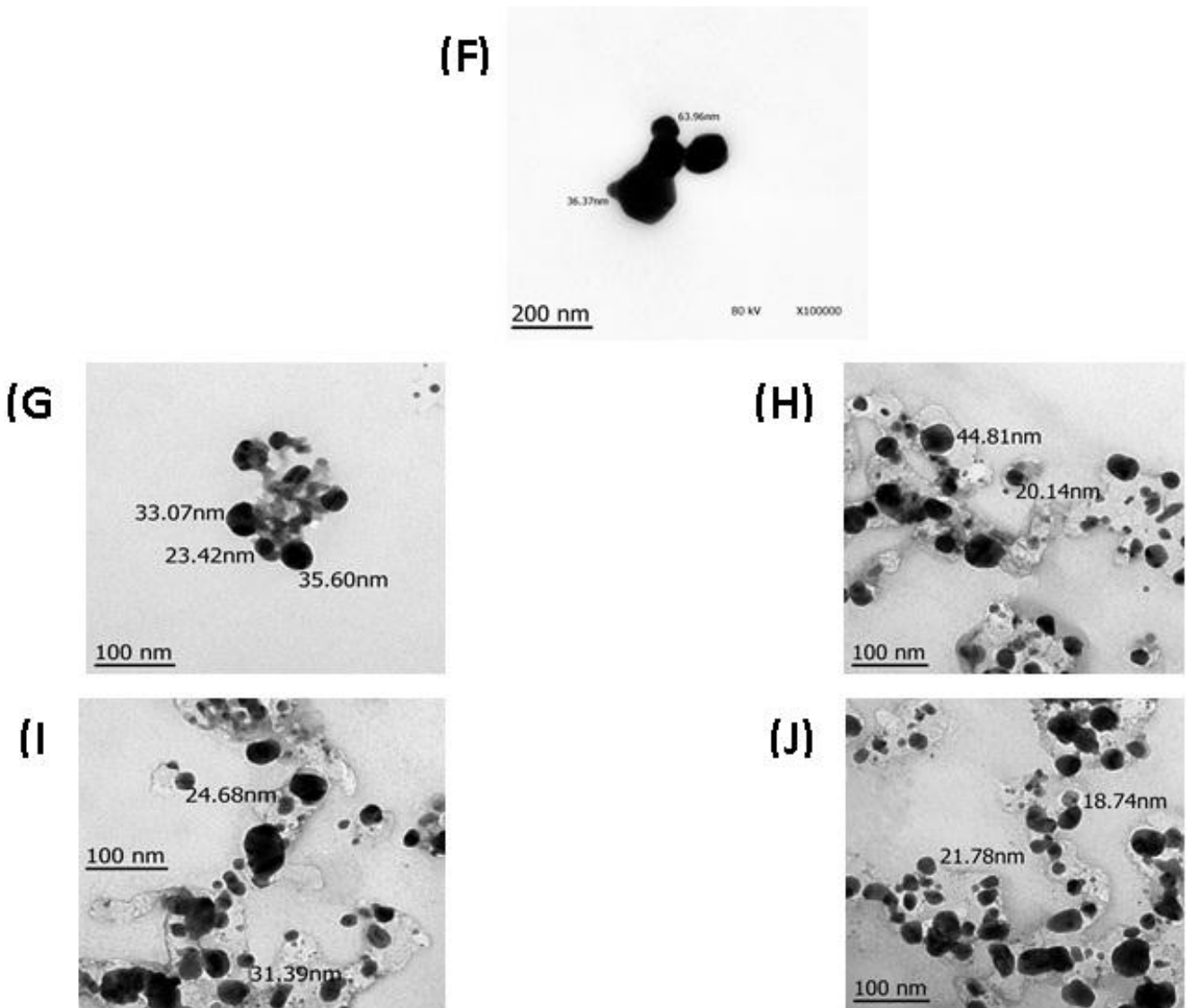


Figura 3.7- Imágenes MET de las muestras de polvo de Ag sintetizadas en el líquido iónico 1:4

Así mismo, al observar las partículas en las que existen menos aglomeraciones, se ve que son del orden de 20 a 40 nanómetros, que es un tamaño similar al obtenido a partir de los difractogramas de rayos X; este valor se considera como aceptable para estimar el valor de las nanopartículas obtenidas, debido a que tuvieron que ser precipitadas y aglomeradas para poder realizar la separación del líquido iónico como disolvente y medio de reacción. Lamentablemente no se pudo obtener un mapeo sobre el tamaño de partícula promedio, para lo cual sería necesario llevar a cabo pruebas con diferentes disolventes, que ayuden a hacer el montaje de la muestra de una forma más

efectiva. De la misma manera, se analizaron las partículas de plata obtenidas en el LI 1:5. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 3.8.

Como se observa en la muestra “K” que corresponde a las partículas que fueron sintetizadas a 25 °C, existen diferentes aglomerados, pero se observan aglomerados de grandes dimensiones que soportan partículas de menor tamaño.

En las muestras “L, M, N y O”, que corresponden a muestras obtenidas en condiciones de síntesis de menor viscosidad, mayor temperatura o presencia de agua, se observan además de partículas de dimensiones de alrededor de 20 nm, partículas mucho menores, de dimensiones del orden de entre 3 y 5 nanómetros.

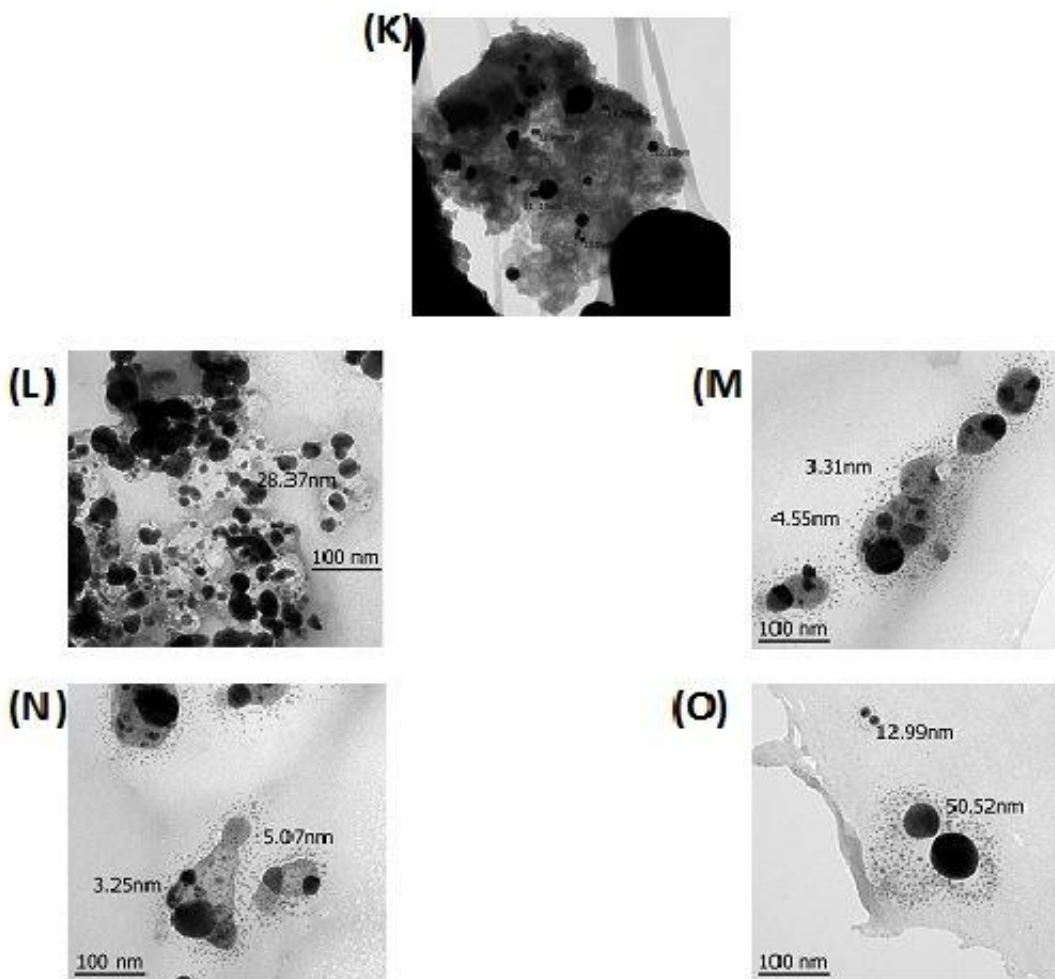


Figura 3.8- Imágenes MET de las muestras de polvo de Ag sintetizadas en el líquido iónico 1:5

El hecho de encontrar partículas de este tamaño y en un gran número alrededor de partículas más grandes, nos da un indicio de que efectivamente, los aglomerados son un cúmulo de nanopartículas muy pequeñas; a este respecto, si bien las condiciones de síntesis son equivalentes a las utilizadas en el LI1:4, en esta existe un aumento en la concentración de la etanolamina, y esto puede estar favoreciendo que se estabilicen las partículas más pequeñas, debido a que el disolvente es menos viscoso.

Con base en la información obtenida a partir del análisis de estas imágenes, se propone, que si se encuentra un disolvente que logre dispersar correctamente las partículas que sean sintetizadas en la mezcla 1:5, se podría hacer el mapeo y observar el tamaño correcto de partícula que se está obteniendo.

3.5.3 Caracterización por MEB

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) fue utilizada igualmente para evaluar las características morfológicas de Ag° nanoparticulada obtenida; esta técnica sirve para poder determinar la morfología del material sintetizado y evaluar la influencia de las condiciones de síntesis sobre estas características. Para ello, después de haber sintetizado las partículas en el LI, fueron separadas y perfectamente secadas y adheridas a una cinta magnética de carbón. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 3.9

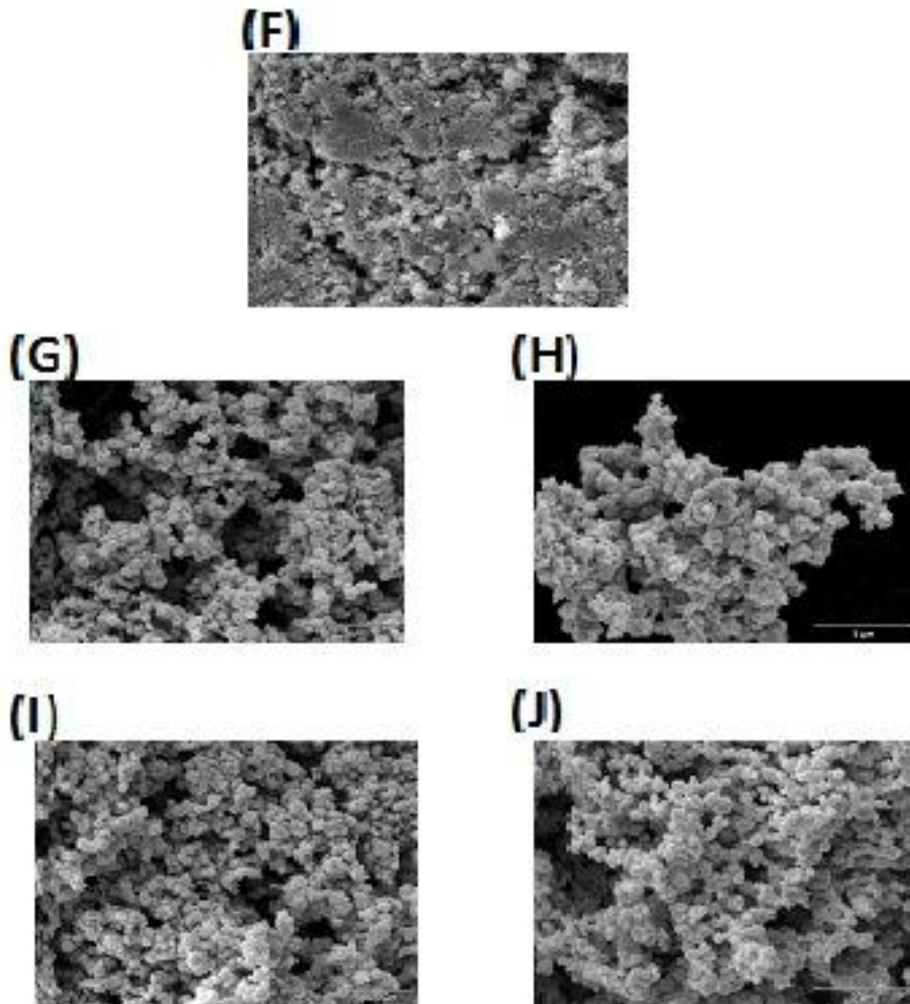


Figura 3.9- Imágenes MEB de las muestras de polvo de Ag sintetizadas en LI 1:4, bajo diferentes condiciones de reacción a 7500X

La figura anterior muestra las micrografías de las diferentes síntesis que se realizaron en la mezcla estequiométrica de LI 1:4; en ellas se observa claramente la morfología de las partículas. Aunque presentan aglomerados muy grandes, se definen formas esféricas, tanto en el fondo, como en la superficie de toda la muestra, aunque haciendo una comparación detallada entre ellas, existe una muestra que es ligeramente diferente, la muestra F.

En la muestra “F”, a diferencia de las otras, ciertamente si presenta formas esféricas, pero en su mayoría se observa un cúmulo sin forma específica. Este cambio es muy notorio ya que la morfología que presentan las demás muestras es muy homogénea. Esto puede ser atribuido a que esa muestra fue realizada a 25 °C y de las 5 formas de síntesis en el líquido iónico 1:4 al igual que lo que ocurrió en la caracterización por MET, es la que presenta mayor viscosidad, y al realizar el proceso de separación, las

partículas tienden a pegarse entre ellas, ya que las fuerzas electrostáticas impiden este procesos, las fuerzas entre las pequeñas partículas se vuelve más fuerte. Figura 3.9

De la misma manera, se llevó a cabo la a caracterización de las nanopartículas de plata obtenidas en el LI 1:5. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 3.10. De manera análoga a lo observado para la plata sintetizada en el LI 1:4, se observa que el incremento en la temperatura o la presencia de agua permiten obtener nanopartículas de plata menos aglomeradas lo que puede atribuirse a un efecto de estas variables sobre la disminución de la viscosidad del medio de reacción lo que inhibe su aglomeración.

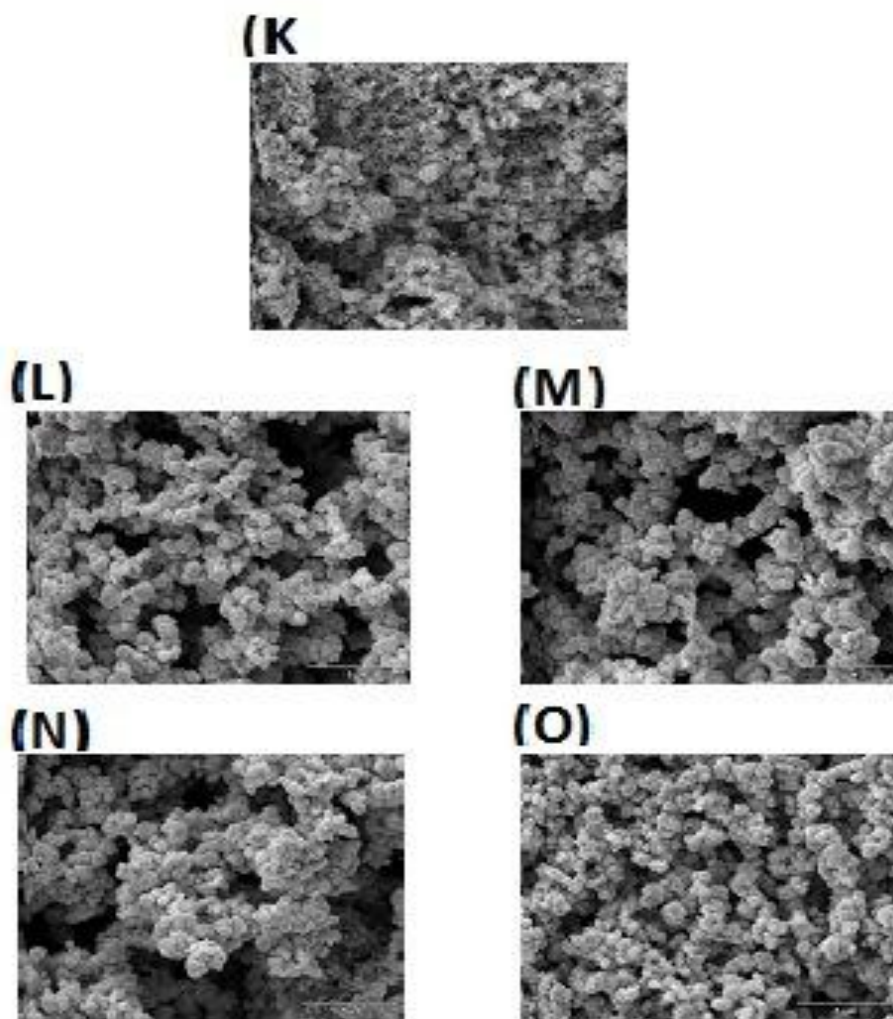


Figura 3.10- Imágenes MEB de las muestras de polvo de Ag sintetizadas en el líquido iónico 1:5, 7500X

3.6 Caracterización de los depósitos de Ag obtenidos sobre ITO y ITO/TiO₂.

Como se mencionó en la metodología, se obtuvieron depósitos de nanopartículas de plata sobre sustratos de ITO (Oxido de estaño dopado con indio) [28], debido al interés en el conjunto de características ópticas y aplicaciones que puede tener esta combinación de materiales. Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados por vía electroquímica utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y los correspondientes voltamperogramas se muestran en la figura 3.11.

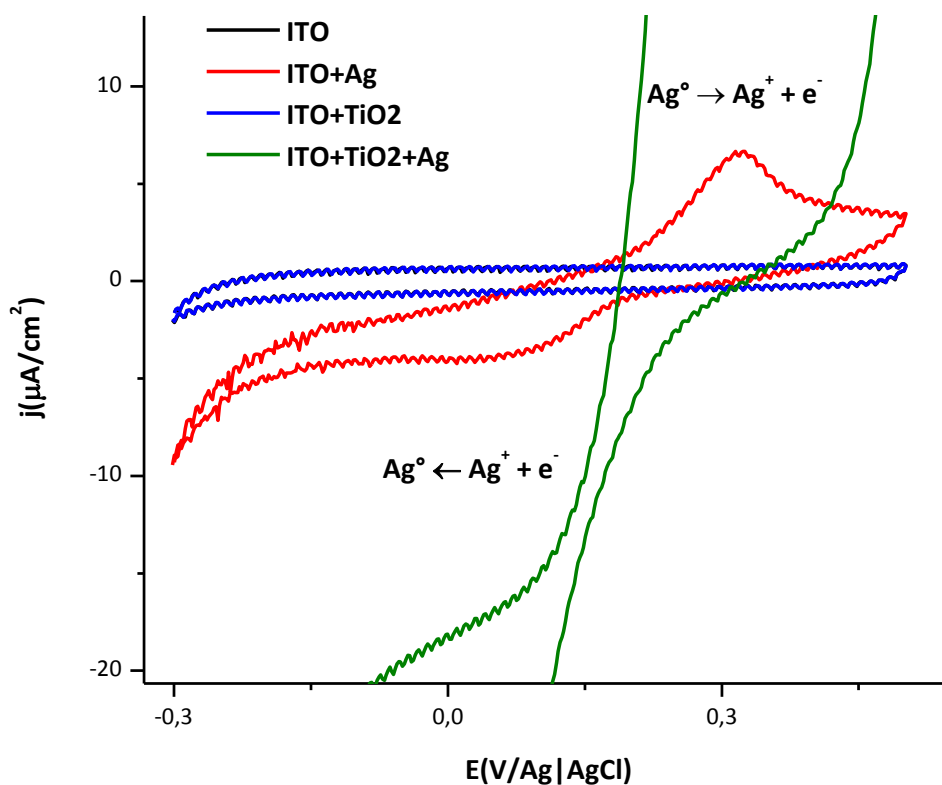


Figura 3.11- Voltamperometrías cíclicas obtenidos utilizando como contra electrodo Pt, electrodo de referencia Ag|AgCl, y electrodo de trabajo ITO, ITO/Ag⁰, ITO/TiO₂ y ITO/TiO₂/Ag⁰, utilizando como electrolito KNO₃ 0.1 M, con una velocidad de barrido en sentido anódico de 0.1 V. OCP = 0 V.

Como se puede observar en la figura 3.11, las líneas de color negro y azul, son el ITO e ITO/TiO₂ sin ninguna modificación de Ag. Sólo se observa la línea azul, ya que muestran la misma respuesta, como no existe ninguna especie electroactiva en la

disolución, ni sobre la superficie del electrodo, solamente muestra un comportamiento capacitivo.

La línea roja que corresponde al ITO/Ag, muestra una pequeña señal anódica, la cual se le atribuye a la oxidación de Ag° depositada en la superficie que se encuentra depositada sobre la superficie del vidrio óptico. El potencial de pico registrado coincide aproximadamente con valor esperado para el sistema redox de la plata [20] cuando se evalúa utilizando un electrodo de referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}$.

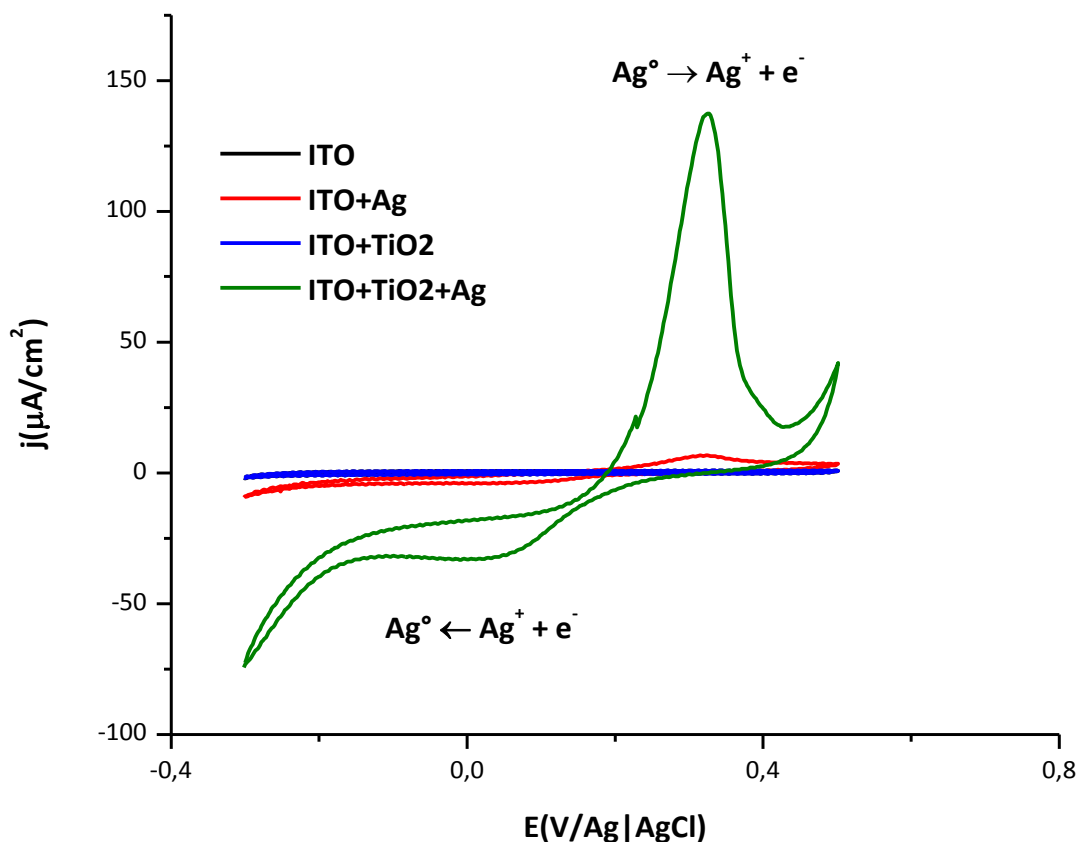


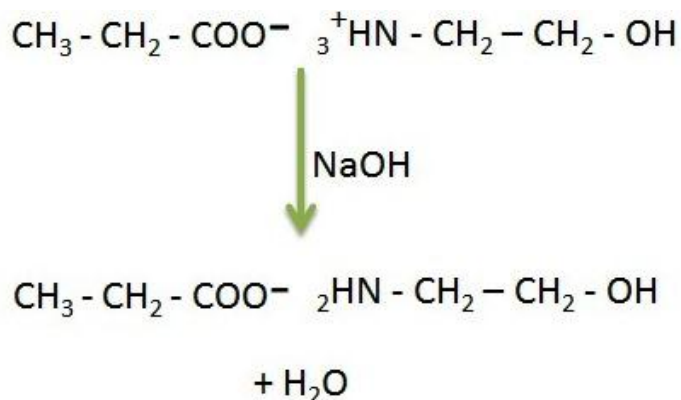
Figura 3.12- Voltamperometrías utilizando como contra electrodo Pt, electrodo de referencia $\text{Ag}|\text{AgCl}$, y electrodo de trabajo ITO, ITO/ Ag° , ITO/ TiO_2 y ITO/ $\text{TiO}_2/\text{Ag}^\circ$, utilizando como electrolito KNO_3 0.1 M, con una velocidad de barrido en sentido anódico de 0.1 V. OCP = 0 V.

En la figura 3.12 se observa con mayor detalle la respuesta correspondiente al electrodo de ITO/TiO₂/Ag°. Las señales correspondientes a la oxidación y la reducción de la plata se observan en el mismo dominio de valores de potencial que los observados para el electrodo de ITO; sin embargo, las corrientes observadas son de alrededor de un orden de magnitud mayores lo que puede ser atribuido a que la superficie electroactiva del sustrato ha aumentado, debido al depósito del TiO₂ sobre ITO.

Debido a los potenciales registrados en las señales y a que no existen reacciones secundarias, se confirma la presencia de Ag depositada en la superficie de los sustratos evaluados [20].

3.7 Evaluación del cambio en composición del líquido iónico asociado al consumo de etanolamina durante la síntesis de plata nanoparticulada.

La adición de NaOH permite determinar la concentración de etanolamonio presente en el LI 1:1 y el cambio relativo en su concentración una vez que la síntesis se llevó a cabo.



Reacción simplificada, neutralización del grupo amino del catión del LI

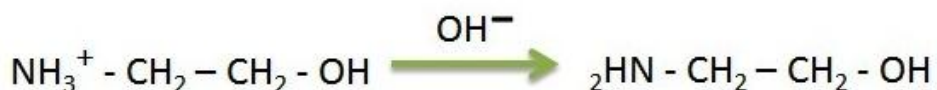


Figura 3.13- Reacción de valoración en composición del LI

Los resultados obtenidos de la valoración de LI antes y después de ser empleado en la síntesis de plata se muestran en la figura 3.12. La figura representa las curvas de valoración del LI con NaOH. La variación observada de pH durante la adición de NaOH permite confirmar lo anterior y se observa en este caso claramente una meseta alrededor del valor del pKa del par ácido-base etanolamonio-etanolamina.

pH = f(ml de NaOH añadidos)

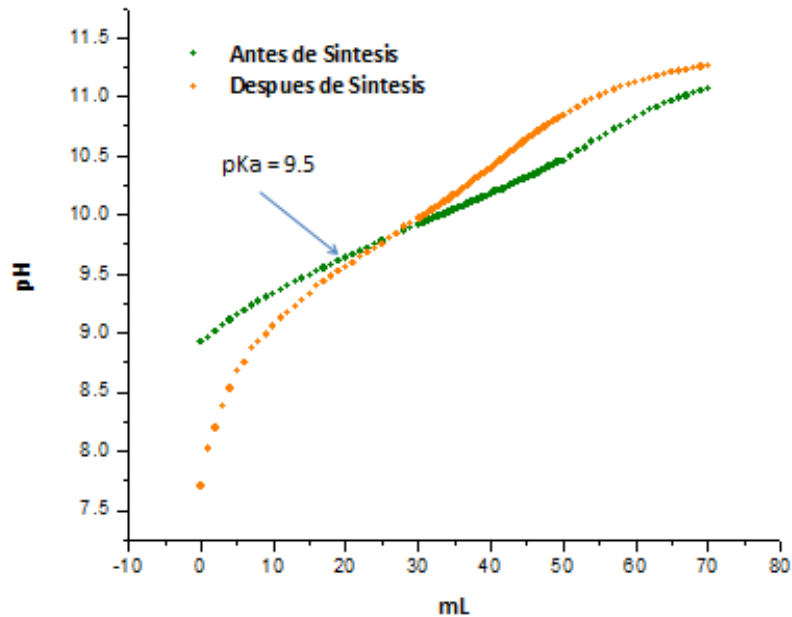


Figura 3.14- Variación de pH durante la titulación con NaOH del LI antes y después de la síntesis de nanopartículas de plata.

Con el fin de determinar de manera precisa el cambio relativo de concentración de etanolamonio por efecto de la síntesis, se obtuvieron la primera derivada y la gráfica de Gran de las curvas mostradas en la figura 3.12 para determinar con precisión los volúmenes de NaOH necesarios para la neutralización total del etanolamonio presente. Las gráficas correspondientes se muestran en las figuras 3.13 y 3.14.

NaOH – Primera Derivada

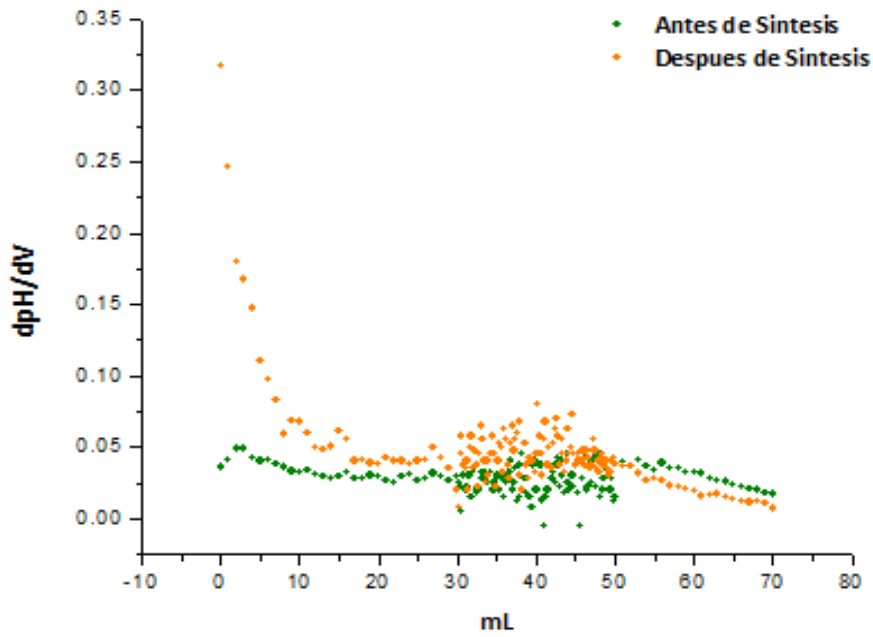


Figura 3.15- Gráfica correspondiente a la primera derivada de la variación de pH durante la titulación con NaOH del líquido iónico antes y después de la síntesis de nanopartículas de plata

NaOH - Gran

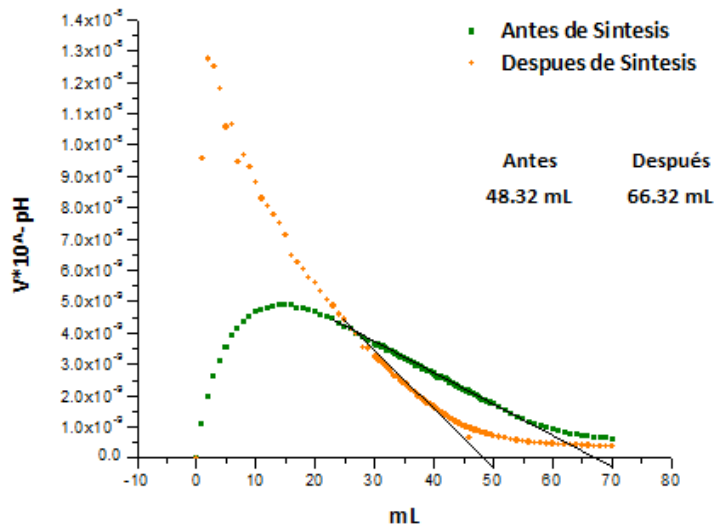


Figura 3.16- Gráfica de Gran obtenida a partir de la gráfica de la variación de pH durante la titulación con NaOH del líquido iónico antes y después de la síntesis de nanopartículas de plata

Dada la forma de las curvas de valoración, no es posible determinar de manera precisa los volúmenes de neutralización a partir de las gráficas correspondientes a la primera derivada. Sin embargo, las gráficas de Gran permiten llevar a cabo esta determinación. Los resultados muestran una disminución en la concentración de etanolamónio del 27% lo que permite confirmar que efectivamente esta especie está directamente involucrada en la formación de las nanopartículas de plata por ser el único reductor presente en el medio de reacción.

Asimismo, estos resultados pueden ser utilizados para determinar la cantidad de precursores necesaria a añadir al líquido iónico para regenerarlo y utilizarlo nuevamente en posteriores procesos de síntesis.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten llegar a las conclusiones siguientes:

- a. Es posible sintetizar el líquido iónico propionato de 2 – hidroxietilamonio, estequiométrico y en presencia de exceso de etanolamina en relaciones 1:1, 1:4 y 1:5, sin que se observe la presencia de ningún producto secundario en cantidades apreciables, como para afectar a que este sea un medio de reacción eficiente.
- b. Los reductores fuertes utilizados comúnmente para llevar a cabo la formación de plata nanoparticulada en medio acuoso no pueden ser utilizados en este tipo de líquidos iónicos debido a que reaccionan directamente con el líquido iónico, descomponiéndolo, por lo que no es posible la implementación de su uso en estos medios
- c. Es posible la síntesis efectiva de Ag⁰ nanoparticulada utilizando al líquido iónico como medio de reacción, sin la adición externa de ningún reductor (hidrazina, borohidruro de sodio o ácido fórmico) debido a que el etanolamonio presente actúa directamente como reductor.
- d. En las diferentes condiciones estudiadas se observa poca influencia de los parámetros de operación sobre el tamaño de las nanopartículas de plata obtenidas, siendo estas comprendidas entre los 20-30 nm lo que permite plantear la implementación de procesos flexibles, poco dependientes de los cambios de composición en estos medios.

Referencias

- [1] *Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un medio nuevo para las reacciones químicas.* Arturo Romero Salvador. Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp), Vol. 102, Nº. 1, pp 79-90, 2008, IX Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica.
- [2] *Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química,* E. García Bernal, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández Fernández, A. Larrosa-Guerrero, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, L.J. Lozano, C. Godínez, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Politécnica de Cartagena. Campus Muralla del Mar. C/ Doctor Fleming S/N, Cartagena, Murcia, España.
- [3] *Líquidos iónicos próticos.* Número de publicación: 2 373 298, Número de solicitud 201131590, OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS, ESPAÑA. Solicitante/s: Universidad Politécnica de Cartagena Ed. “La Milagrosa” Plaza Crónista Isidro Valverde, s/n 30202 Cartagena, Murcia, ES. Inventor/s: Bermúdez Olivares, María Dolores; Jiménez Ballesta, Ana Eva y Sanes Molina, José.
- [4] C.Reichardt Org. Proc. Res. Dev. 2007, 11, 105 – 113
- [5] *Ionic liquids for clean technology.* Seddon, K. R. J ChemTechnolBiotechnol. 48, 351-356 (1997).
- [6] *The phase behavior of 1-alkyl 3 ethylimidazoliumtetrafluoroborates; ionic liquids and ionic crystals.* D Holbrey, K. R. Seddon. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2133-2139 (1999)
- [7] *Empleo de didisolventes alternativos.* Prof. José A. Mayorial
- [8] *Interacciones de nanopartículas en líquidos iónicos.* J. Sanes, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez. Grupo de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación. ETSII. Universidad Politécnica de Cartagena. 30202 – Cartagena.
- [9] CUARA D. E. 2012. “*Síntesis de líquido iónico biológicamente y ambientalmente compatibles: Caracterización y modulación de su reactividad como medios reaccionales para el electrodeposición de metales*” Tesis Dr. En E.Q. Querétaro, México. CIDETEQ S.C.
- [10] “*Ionic liquid*” *Clean, Products and Processes,* J. D. Holbrey, K. R. Seddon, 1(1999) 223-236

- [11] *Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents*. Y. Chauvin, H. Olivierbourbigou. Chem Tech. 25, 26-30 (1995)
- [12] *Hydrophobic, highly conductive ambient temperature molten salts*, P. Bonhote et al. inorg. Chem. 13, 1618-1178 (1996)
- [13] *Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis*. T. Welton. Chem. Rev. 99, 2071-2083 (1999)
- [14] *Ionic liquids. Green solvents for the future*, M. J. Earle, K. R. Seddon. Pure Appl. Chem. 72, 1391-1398 (2000)
- [15] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 2000.
- [16] H. Hakkinen, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 2004, 093401-18.
- [17] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 106, 2002, 7729
- [18] Ayala N. N. 2010, "NANOPARTÍCULAS DE PLATA COMO MICROBICIDAS: ACTIVIDAD Y MECANISMOS DE ACCIÓN CONTRA LA INFECCIÓN POR EL VIRUS DE INMUNODEFICIENCIA HUMANA (VIH) Y DIFERENTES BACTERIAS RESISTENTES A ANTIBIÓTICOS" Tesis Dr. En C. Nuevo León, México. Universidad Autónoma de Nuevo León
- [19] Rodríguez L. S. 2007 "OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y NANOORDENAMIENTOS METÁLICOS EMPLEANDO LA QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE INCLUSIÓN" Tesis Dr. En Q., Santiago, Chile. Universidad de Chile.
- [20] Rivas E. F. 2012 "ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS DE LA OBTENCIÓN DE PLATA POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICO" Tesis M. en C. e I. de M. Distrito Federal, México. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [21] Apuntes de química analítica, M. Olazabal, Fernández L.A. Curso 2003-2004, Departamento de química analítica. Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU).
Alexandre G.M. 2004 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE RODIO (0) INMOVILIZADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS: NUEVO SISTEMA DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS. Tesis Q.I. Porto Alegre. Universidad Federal de Rio Grande.
- [23] P. Suresh Kumar, A. Dhayal Raj, D. Nataraj, N. Ponpandian, Lin Li, G. Chabrol. "Growth of hierarchical based ZnO micro/nanostructured films and their tunable wettability behavior", ELSEVIER, Applied Surface Science 257(2011)6678-6686.
- [24] Noah D. Meeks, Vasile Smuleac, Christopher Stevens, And Dibakar Bhattacharyya. Iron-based Nanoparticles for toxic organic Degradation: Silica Platform and green synthesis. American Chemical Society 2012. Eng. Res. 2012, 51, 9581-9590.
- [25] Introducción a la Nanotecnología, Charles P. Poole Jr., Frank J. Owens, Editorial Reverté, 2003.
- [26] Weile Yan, Andrew A. Herzing, Xian-Qin Li, Christopher J. Kiely and Wei-Xian Zhang. "Structural Evolution of Pd-Doped Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) in Aqueous Media and Implications for Particle Aging and Reactivity" Environ, Sci. Technol. 2010 44,4288-4294.

- [27] R.A. Crane, T.B. Scott, "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology", *Journal of Hazardous Materials* 211-212(2012)112-125.
- [28] J. Manriquez Rocha, *Diseño y construcción de dispositivos fotocapacitivos y fotovoltaicos con base en materiales dendríticos y metalomacromoleculas de Bipyridina-Ru(II)*, Pg. 117, Tesis Doctoral, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, (2007).
- [29] Spectral Database for Organic Compounds SDBS 2012, National Institute of Advance Industrial Science and Technology (AIST) Japan, S.Kinugasa, K.Tanabe and T.Tamura
- [30] Charles P. Poole Jr. Frank J. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, Editorial Reverté, Barcelona, España, 2007.
- [31] S. Wilkes John (2002) *Ionic Liquid in Synthesis* 1:2