

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN
SOBRE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS DE LÍQUIDOS
IÓNICOS A BASE DE FORMIATO DE 2-HIDROXI
ETILAMONIO.”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

ABRIL, 2011.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA

DIRIGIDA POR:

DR. RAÚL ORTEGA BORGES

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong

Presidente

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges

Secretario

Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Vocal

Firma

Dr. René Antaño López

Vocal

Firma

RESUMEN

Los líquidos iónicos son medios de reacción de gran interés debido a sus propiedades poco convencionales, siendo considerados como solventes ajustables, debido a la modificación de sus propiedades por efecto del cambio de alguno de los iones que lo constituyen o por la adición de solventes moleculares. En el presente trabajo se estudia el efecto de la composición química de líquidos iónicos sintetizados a partir de ácido fórmico y 2-hidroxi etilamina a diferente relación estequiométrica sobre las propiedades fisicoquímicas, químicas y electroquímicas del líquido iónico puro formiato de 2-hidroxi etilamonio. Además, se estudia el efecto de la adición de agua sobre el líquido iónico puro y sus mezclas.

Se determinó la influencia de la composición química de los líquidos iónicos sobre las variaciones en viscosidad, conductividad, densidad e índice de refracción en función del agua adicionada, haciendo posible modificar sus propiedades de manera controlada, incrementando su potencial de aplicación. Las diferentes mezclas bajo estudio no siguen un comportamiento basado en la regla de aditividad ideal para mezclas. Sin embargo, se pueden predecir los resultados experimentales empleando una ecuación polinomial tipo Redlich-Kister y una variante de la ecuación de Arrhenius, obteniendo un ajuste con una $r^2 > 0.96$ para todas las mezclas trabajadas. El dominio de electroactividad del líquido iónico puro es función de la composición y se encuentra que, para el electrodo de carbón vítreo disminuye 0.5 V con la adición de los precursores, además disminuye 0.3 V con la adición de agua.

Los resultados obtenidos permiten concluir que es posible modular las propiedades del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio en función de la composición para su empleo como medio de reacción en procesos electroquímicos.

ABSTRACT

Ionic liquids (ILs) are reaction media of high interest due to their unconventional properties. ILs are considered as tunable solvents due to modification of their properties by the change effect of some of the constituent ions or by the addition of molecular solvents. In the present job, the effect of the chemical composition of ionic liquids synthesized from formic acid and 2-hydroxyethylamine with different stoichiometric relationship on physicochemical, chemical and electrochemical properties of the 2-hydroxyethyl ammonium formate pure ionic liquid is studied. Also, the effect of addition of water in the ionic liquid and mixtures are studied.

The influence of chemical composition of ionic liquids on variations of viscosity, conductivity, density and refractive index as function of water content have been determined, enabling modify their properties under controlled manner, increasing their application potential . Different mixtures under study are not following the behavior based on the additivity rule for ideal mixtures. Nevertheless the experimental results can be predicted employing a polynomial equation type Redlich-Kister and a variant of the Arrhenius equation, obtaining a fit with an $r^2 > 0.96$ to all mixtures under study. The electrochemical window (EW) of the pure ionic liquid is function of the composition and was found that the EW employing glassy carbon decreases less than 0.5 V due to addition of precursors and decreases less than 0.3 V due to addition of water.

The results show that is possible modulates the 2-hydroxyethyl ammonium ionic liquid properties as a function of the composition for use as reaction media in electrochemical processes.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a DIOS, a mi familia y amigos por haber influido en la persona que ahora soy.

Agradezco al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ S.C.) por haberme dado la oportunidad de cursar la maestría y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme brindado una beca para poder realizar la maestría.

Quiero agradecer personalmente al Dr. Raúl Ortega por haber confiado en mí para el desarrollo del proyecto sobre líquidos iónicos y por haberme guiado en los múltiples conocimientos adquiridos a lo largo de los dos años de maestría.

También quisiera agradecer a los doctores Gabriel Trejo, René Antaño, Juan Manríquez, Carlos Frontana y Erika Bustos, por las clases tan interesantes que me ofrecieron.

Agradezco profundamente a Virginie Lair, Hanna Ayoub, Cécile Rizzi, Juliette Sirieix-Plenet y Marie-Noëlle Rager por su ayuda y conocimientos que me brindaron en la estancia realizada en l' École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP).

Estoy muy agradecido a nivel personal con las siguientes personas que a lo largo de la maestría se han convertido en grandes amigos, muchas gracias Minerva Guerra, Paloma Ambros, Jaime Gutiérrez, Sandra Rivas, Julio Cruz, Deyli Galindez, Guadalupe Almanza, Servando López, Juan Carlos Ballesteros, Juan de Dios Galindo, Janet Ledesma, Gerardo Arriaga y, a unas amigas que me han acompañado desde licenciatura gracias Jennifer Bañuelos Díaz y Adriana Franco.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Raúl Ortega Borges con financiamiento del proyecto SEP-Conacyt P43984Q.

ÍNDICE GENERAL.

I.	Introducción	1
II.	Justificación	3
III.	Hipótesis	4
IV.	Objetivos general y específicos	5
CAPITULO 1: ANTECEDENTES		7
1.1	Definición de líquido iónico	9
1.1	1.1 Cationes	10
1.2	1.2 Aniones	10
1.2	1.2 Reseña histórica de los líquidos iónicos	11
1.3	1.3 Clasificación	12
1.3.1	1.3.1 Líquidos iónicos próticos y apróticos	13
1.3.2	1.3.2 Líquidos iónicos de acuerdo al gráfico de Walden	13
1.4	1.4 Métodos de síntesis	14
1.4.1	1.4.1 Reacción de metátesis	15
1.4.2	1.4.2 Neutralización ácido-base	15
1.4.3	1.4.3 Combinación directa	16
1.5	1.5 Evaluación y caracterización de la pureza de los líquidos iónicos	16
1.5.1	1.5.1 Técnicas de purificación de líquidos iónicos	17
1.5.1.1	1.5.1.1 Adsorbentes	17
1.5.1.2	1.5.1.2 Destilación	18
1.5.1.3	1.5.1.3 Liofilización	18
1.5.2	1.5.2 Métodos de evaluación de pureza	18
1.5.2.1	1.5.2.1 Titulación Karl-Fischer	19
1.5.3	1.5.3 Pureza y coloración de los líquidos iónicos	19
1.5.4	1.5.4 El agua como impureza y como cosolvente	20
1.6	1.6 Propiedades de los líquidos iónicos	20

1.6.1 Punto de fusión	21
1.6.2 Presión de vapor	22
1.6.3 Estabilidad térmica	22
1.6.4 Viscosidad.....	23
1.6.4.1 Técnicas para disminuir la viscosidad.....	23
1.6.5 Conductividad iónica	25
1.6.6 Densidad	27
1.6.7 Índice de refracción	27
1.6.8 Dominio de electroactividad	28
1.6.9 Constante dieléctrica.....	29
1.7 Aplicaciones de los líquidos iónicos	30
CAPITULO 2: METODOLOGÍA	33
2.1 Síntesis del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio	35
2.2 Síntesis de las mezclas líquido iónico y precursores.....	36
2.2.1 Síntesis del sistema {[2-HEAF] + [ETA]}.....	36
2.2.2 Síntesis del sistema {[2-HEAF] + [FA]}	37
2.2.3 Síntesis de las mezclas líquido iónico + precursores + agua.....	38
2.3 Verificación de la estequiometría de la reacción de neutralización ácido-base para la formación del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio	39
2.4 Estabilidad térmica	41
2.5 Caracterización.....	43
2.5.1 Composición química del [2-HEAF] vía RMN	43
2.6 Estabilidad química	47
2.6.1 Efecto del agua en el sistema {[2-HEAF] + [agua]} vía RMN.....	47
2.6.2 Efecto de los precursores en exceso en el [2-HEAF] vía RMN.....	49
2.6.3 Efecto del H ₂ O ₂ en el líquido iónico vía RMN	42
2.7 Determinación de propiedades	54

CAPITULO 3: RESULTADOS	55
Sección I Propiedades fisicoquímicas	57
3.1 Viscosidad dinámica.....	59
3.1.1 Modelos empíricos para predecir la viscosidad dinámica.....	63
3.1.2 Zonas características identificadas vía viscosidad	66
3.1.3 Energías de activación de Gibbs en exceso.....	68
3.2 Conductividad específica.....	71
3.2.1 Relación entre conductividad y viscosidad	73
3.3 Ubicación de los sistemas en el gráfico de Walden.....	76
3.4 Densidad	77
3.4.1 Métodos para predecir la densidad	80
3.4.2 Volumen molar	80
3.4.3 Volumen molar en exceso	82
3.4.4 Volumen molar aparente.....	85
3.5 Índice de refracción	87
3.5.1 Refracción molar.....	90
3.6 Efecto del agua como cosolvente en el líquido iónico	91
Sección II Propiedades electroquímicas	95
3.7 Dominios de electroactividad.....	97
3.7.1 Dominios de electroactividad empleando carbón vítreo	98
3.7.2 Dominios de electroactividad empleando oro policristalino	105
3.7.3 Dominios de electroactividad empleando acero 304	111
3.7.4 Dominios de electroactividad empleando acero 310	116
3.7.5 Dominios de electroactividad empleando acero 321	120
3.7.6 Dominios de electroactividad comparados por sistema.....	124
3.8 Determinación de coeficientes de difusión del par redox Fc/Fc ⁺ en el sistema {[2-HEAF + [agua]}	127

CAPITULO 4: CONCLUSIONES	131
Perspectivas.....	136
4.1 Productos de autoprólisis	136
4.1.1 Vía potenciométrica	136
 CAPITULO 5: APÉNDICE.....	 141
 CAPITULO 6: BIBLIOGRAFÍA	 185

ÍNDICE DE FIGURAS.

CAPITULO 1: ANTECEDENTES	7
Fig.1.1 Cationes típicos para la síntesis de líquidos iónicos, a) heterocíclicos, b) heterocíclicos aromáticos, c) basados en amonio, fosfonio y sulfonio	10
Fig.1.2 Aniones típicos para la síntesis de líquidos iónicos, a) basados en amidas, b) basados en fósforo y azufre y c) basados en boratos y boranos	11
Fig.1.3 Incremento en el número de publicaciones sobre líquidos iónicos con respecto al tiempo, empleando el buscador SciFinder	12
Fig.1.4 Reacción general de a) líquidos iónicos próticos y b) líquidos iónicos apróticos	13
Fig.1.5 <i>Gráfico</i> de Walden, donde se muestran como ejemplo las ubicaciones de diferentes líquidos iónicos basados en sales tetra-fluoro boradas	14
Fig.1.6 Variación en la coloración de diversos líquidos iónicos basados en imidazolios, debido a la naturaleza química de las impurezas, para diversos líquidos iónicos	20
Fig.1.7 Diagrama de fase del tetrafluóborato de 1-alkuil-3-metil-imidazolio	22
Fig.1.8 Efecto del número de carbonos del grupo alquilo en el catión de líquidos iónicos basados en imidazolios	24
Fig.1.9 Variación de la viscosidad por efecto de la concentración de [EMIM]Cl en el líquido iónico [EMIM]Cl/AlCl ₃ a 30°C	25
Fig.1.10 Variación de la conductividad del sistema {[líquido iónico]+ [agua]}, debido a la adición de agua.	26
Fig.1.11 Constantes dieléctricas relativas (ϵ_s) en mezclas formiato de 2-hidroxi etilamonio más agua (cuadrado) y mezclas de formiato de etilamonio más agua (circulo), en función de la fracción molar de agua, a 25°C	30
Fig.1.12 Áreas de aplicación de los líquidos iónicos	31
CAPITULO 2: METODOLOGÍA	33
Fig.2.1 Representación esquemática del sistema donde se realiza la síntesis del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio	35
Fig.2.2 Representación de la determinación de los volúmenes para la síntesis de la mezcla ácido fórmico + 2-hidroxi etilamina para la obtención del sistema {[2-HEAF] + [ETA]}.....	37
Fig.2.3 Determinación de las fracciones molares de trabajo (independiente de los volúmenes iniciales) para el sistema {[2-HEAF] + [ETA]}	37

Fig.2.4 Ejemplo de la determinación de los volúmenes para la síntesis de la mezcla ácido fórmico + 2-hidroxi etilamina para la obtención del sistema {[2-HEAF] + [ETA]}	38
Fig.2.5 Determinación de las fracciones molares de trabajo (independiente de los volúmenes iniciales) para el sistema {[2-HEAF] + [FA]}	38
Fig.2.6 Cuantificación de la 2-hidroxi etilamina en exceso en el líquido iónico mediante una curva de valoración potenciométrica, empleando HCl para neutralizar el sistema	40
Fig.2.7 Termograma del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio realizado en una ventana de temperatura de -100°C a 140°C, a dos diferentes tiempos 5°C min ⁻¹ (línea roja) y a 10°C min ⁻¹ (línea azul)	41
Fig.2.8 Termograma del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio realizados en una ventana de temperatura de -150°C a 110°C (línea negra) y en una ventana de -80°C a 70°C (línea roja)	42
Fig.2.9 Espectros ¹ H RMN de a) ácido fórmico, b) 2-hidroxi etilamina y c) formiato de 2-hidroxi etilamonio	44
Fig.2.10 Espectros ¹³ C RMN de a) ácido fórmico, b) 2-hidroxi etilamina y c) formiato de 2-hidroxi etilamonio	46
Fig.2.11 Gráfico de la señal característica de los protones del grupo amonio del catión 2-hidroxi etilamonio en función del agua adicionada al sistema {[2-HEAF] + [agua]}	49
CAPITULO 3: RESULTADOS	55
Fig.3.1 Comportamiento de la viscosidad dinámica experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + agua {[2-HEAF] + [agua]}	59
Fig.3.2 Comportamiento de la viscosidad experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + 2-hidroxi etilamina + agua {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}	60
Fig.3.3 Comportamiento de la viscosidad experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + ácido fórmico + agua {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}. En la parte superior derecha se muestra un acercamiento al comportamiento experimental del sistema	60
Fig.3.4 Desviaciones entre la viscosidad experimental e ideal ($\Delta\eta$), para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]}, {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}	62
Fig.3.5 Ajuste de la viscosidad experimental del sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante el método de Redlich-Kister (rombo), y el método propuesto por Seddon (circulo)	64
Fig.3.6 Ajuste de la viscosidad experimental del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante el método de Redlich-Kister (rombo), y el método propuesto por Seddon (circulo)	65

Fig.3.7 Ajuste de la viscosidad experimental del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} mediante el método de Redlich-Kister (rombo), y el método propuesto por Seddon (circulo).	65
Fig.3.8 Comportamiento de la viscosidad experimental a 25°C, para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en mol L ⁻¹	67
Fig.3.9 Variación de la densidad (a), índice de refracción (b) y conductividad <i>específica</i> (c) en <i>función</i> de la concentración de agua adicionada representada en mol L ⁻¹	69
Fig.3.10 Energía de activación de Gibbs en exceso para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} en función de la fracción molar de agua adicionada, a una temperatura de 25°C.	70
Fig.3.11 Comportamiento de la conductividad iónica experimental a 25°C en función de fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}	71
Fig.3.12 Comportamiento de la conductividad iónica experimental a 25°C en función de fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}	72
Fig.3.13 Comportamiento de la conductividad iónica experimental a 25°C en función de fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.	72
Fig.3.14 Interrelación entre la conductividad iónica y viscosidad dinámica en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a 25°C	74
Fig.3.15 Interrelación entre la conductividad iónica y viscosidad dinámica en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} a 25°C. ...	75
Fig.3.16 Interrelación entre la conductividad iónica y viscosidad dinámica en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} a 25°C.	75
Fig.3.17 Ubicación de los sistemas bajo estudio en el <i>gráfico</i> de Walden. Donde LI es la nomenclatura empleada para denotar al líquido iónico, L para líquido	76
Fig.3.18 Comportamiento de la densidad experimental e ideal a 25°C, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + agua {[2-HEAF] + [agua]}	77
Fig.3.19 Comportamiento de la viscosidad experimental e ideal a 25°C, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + 2-hidroxi etilamina + agua {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} ..	78
Fig.3.20 Comportamiento de la viscosidad experimental e ideal a 25°C, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + ácido fórmico + agua {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.	78
Fig.3.21 Comparación de las desviaciones existentes entre los datos experimentales e ideales en densidad, donde a) es el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} y c) es {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.	79
Fig.3.22 Densidad experimental en función de la concentración molar de agua adicionada para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a una temperatura de 25°C	81
Fig.3.23 Volumen molar en exceso calculado a partir de datos experimentales de densidad, donde a) es el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} y c) es {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.	83

Fig.3.24 Fenómeno de contracción en el sistema {[2-HEAF] + [agua]} con una fracción molar de LI de 0.1 en un volumen de 20 mL de mezcla, a) sistema previo al mezclado, b) sistema posterior al mezclado de LI y agua	84
Fig.3.25 Volumen molar aparente del agua en función de la fracción de agua adicionada, donde a) es el volumen de agua en el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, y c) es del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.....	85
Fig.3.26 Volumen molar aparente del formiato de 2-hidroxi etilamonio en función de la fracción de agua adicionada, donde a) es el volumen del líquido iónico en el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, y c) es del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.	86
Fig.3.27 Comportamiento del índice de refracción experimental e ideal en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + agua {[2-HEAF] + [agua]} a 25°C	87
Fig.3.28 Comportamiento de del índice de refracción experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + 2-hidroxi etilamina + agua {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}.	88
Fig.3.29 Comportamiento del índice de refracción experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + ácido fórmico + agua {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.....	88
Fig.3.30 Desviaciones entre los datos experimentales e ideales en función de la fracción molar de agua adicionada, donde a) es el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es el {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} y c) es el {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.	89
Fig.3.31 Comparación entre la refracción molar del sistema {[2-HEAF] + [agua]} (calculada a partir de los datos de densidad) y de la refracción ideal siguiendo el principio de aditividad de mezclas	91
Fig.3.32 Representación esquemática de la adición de una cantidad mínima de líquido iónico en agua.	92
Fig.3.33 Representación esquemática del fenómeno de la adición de líquido iónico a una solución de agua hasta el punto de saturación	93
Fig.3.34 Representación esquemática de la estructura interna de un líquido iónico, en el cual se ilustran círculos amarillos que representan conglomerados formados a partir de redes iónicas.	94
Fig.3.35 Efecto del agua del medio ambiente en el dominio de electroactividad del líquido iónico [C ₂ mim] [NTf ₂].....	97
Fig.3.36 Comparación de los dominios de electroactividad para los diferentes sistemas bajo estudio. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.	99
Fig.3.37 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C	100

Fig.3.38 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.....	102
Fig.3.39 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.....	103
Fig.3.40 Análisis por DEMS de los compuestos producidos vía electroquímica en la oxidación y reducción del líquido iónico {[2-HEAF]} puro.....	105
Fig.3.41 Comparación del dominio de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. ET=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.	106
Fig.3.42 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C	107
Fig.3.43 Voltamperometría cíclica del [2-HEAF] puro empleando ET de oro policristalino a una VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C. 1) Adsorción de formiatos, 2) formación de CO ₂ , 3) desorción de formiatos	108
Fig.3.44 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua, empleando ET=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C	109
Fig.3.45 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA]} en ausencia de agua, empleando oro policristalino como electrodo de trabajo.....	111
Fig.3.46 Comparación del dominio de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C	112
Fig.3.47 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.	113
Fig.3.48 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.....	115
Fig.3.49 Comparación del dominio de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.	116
Fig.3.50 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.	117
Fig.3.51 VC del sistema {[2-HEAF] + [agua]} donde se aprecia el comportamiento del sistema con una fracción molar de agua de 0.48 (línea roja) y de 0.735 (línea azul).....	118

Fig.3.52 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.....	119
Fig.3.53 Comparación del dominio de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.....	121
Fig.3.54 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.....	122
Fig.3.55 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , T=25°C.....	123
Fig.3.56 Dominio de electroactividad del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio puro empleando diferentes electrodos de trabajo	125
Fig.3.57 Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA]} en ausencia de agua, empleando diferentes electrodos de trabajo	126
Fig.3.58 VC del par redox Fc/Fc ⁺ a una concentración de ferroceno de ~2.16 mM, en [2-HEAF] a diferentes velocidades de barrido. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, T=25°C.....	127
Fig.3.59 Corrientes de pico catódicas (i _c) y anódicas (i _a) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro	128
Fig.3.60 Coeficientes de difusión del ferroceno en función de la concentración del agua adicionada (en fracción molar) del sistema {[2-HEAF] + [agua]}.....	130
CAPITULO 4: CONCLUSIONES	131
Fig.4.1 Representación esquemática del montaje potenciométrico para la determinación de constantes de autoprotólisis.....	137
Fig.4.2 Variación del potencial en función del logaritmo de la concentración de ácido y base fuertes, para la mezcla X=0.1 de LI del sistema {[2-HEAF] + [agua]}.....	139
Fig.4.3 Variación del potencial en función del logaritmo de la concentración de ácido y base fuertes, para la mezcla X=0.3 de LI del sistema {[2-HEAF] + [agua]}.....	139
Fig.4.4 Representación esquemática de las escalas de acidez vía funciones de Hammett.....	140

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1 Viscosidades dinámicas a 25°C para diferentes líquidos iónicos basados en el catión $[C_4C_1IM]^+$.	23
Tabla 2 Ventana electroquímica para diferentes líquidos iónicos, empleando diferentes electrodos de trabajo y de referencia	29
Tabla 3 Estabilidad térmica del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio	43
Tabla 4 Señales características (en ppm) obtenidas mediante 1H RMN del ácido fórmico (FA), 2-hidroxi etilamina (ETA) y del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio (2-HEAF)	45
Tabla 5 Señales características (en ppm) obtenidas mediante ^{13}C RMN del ácido fórmico (FA), 2-hidroxi etilamina (ETA) y del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio (2-HEAF)	45
Tabla 6 Resultados generales de los espectros 1H RMN para los diferentes sistemas bajo estudio.	50
Tabla 7 Resultados generales de los espectros ^{13}C RMN para los diferentes sistemas bajo estudio.	51
Tabla 8 Datos obtenidos para el método de predicción de viscosidad mediante una ecuación tipo Redlich-Kister, para los tres sistemas trabajados.	66
Tabla 9 Volumen molar en función de la concentración en fracción molar de agua adicionada para los diferentes sistemas de estudio	82
Tabla 10 Abreviaciones empleadas para la determinación del dominio de electroactividad.	98
Tabla 11 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=GC, EA =Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 50 μA cm ⁻² .	101
Tabla 12 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 50 μA cm ⁻² .	103

Tabla 13 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=GC, EA =Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 50 μA cm ⁻²	104
Tabla 14 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=oro po licristalino, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 50 μA cm ⁻²	108
Tabla 15 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. E T=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 50 μA cm ⁻²	110
Tabla 16 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 250 μA cm ⁻²	113
Tabla 17 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. E T=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 250 μA cm ⁻²	115
Tabla 18 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 200 μA cm ⁻²	119
Tabla 19 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 200 μA cm ⁻²	120
Tabla 20 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 100 μA cm ⁻²	123
Tabla 21 Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s ⁻¹ , jL= 100 μA cm ⁻²	124
Tabla 22 ΔE _p en función de la velocidad de barrido	129
Tabla 23 Coeficientes de difusión empleando ferroceno a diferentes concentraciones de agua en el sistema {[2-HEAF] + [agua]}.....	129

*“La vida es una comedia para quien piensa y,
una tragedia para quien siente”.*

I. INTRODUCCIÓN.

Un líquido iónico puede definirse como aquel “material o fluido que está compuesto mayormente por iones y cuyo punto de fusión es menor a 100°C”.

Desde el descubrimiento del nitrato de etilamonio en 1914 por Paul Walden [1] hasta el día de hoy, se han estudiado las propiedades de líquidos iónicos puros, así como sus mezclas con solventes moleculares e, inclusive, con otros líquidos iónicos, analizando su efecto en diversas propiedades, con la finalidad de obtener un líquido iónico y/o mezcla que permita mejorar alguna de sus propiedades, para hacerlo apto para alguna aplicación específica.

Las características intrínsecas y la posibilidad de ajustar las propiedades del líquido iónico son algunos de los aspectos que los hacen de interés para posibles aplicaciones tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial; en este contexto, la naturaleza y el tamaño del catión y anión que lo componen, así como la temperatura de trabajo, definen las propiedades del líquido iónico. Entre las principales características de los líquidos iónicos, se puede mencionar que poseen una presión de vapor despreciable, una alta estabilidad térmica, una buena conductividad iónica, un buen poder disolvente tanto para sustancias polares como no polares y una alta estabilidad química. La naturaleza y tamaño de los iones definen las características del líquido iónico, por lo que se verán afectadas al modificar ya sea el catión o el anión [2]. Por ello, se considera a los líquidos iónicos como solventes “diseñados”, ya que se pueden diseñar en función de las propiedades buscadas.

Los líquidos iónicos se pueden agrupar en cinco familias según su catión, las cuales han sido las más ampliamente estudiadas [3]; éstas se basan en los cationes imidazolio, piridinio, pirrolidinio, amonio cuaternario, y tetra-alkil fosfonio; mientras que los aniones típicos se encuentran los basados en los fosfatos como el tetra-fluoro fosfato (PF_4^-) o el hexa-fluoro fosfato (PF_6^-). Algunos de estos iones ofrecen ciertas desventajas que limitan su aplicación, como es el hecho de ser tóxicos, reactivos con el agua y/o aire, lo que dificulta su manejo y/o aplicación, es por ello que en el presente trabajo se estudian líquidos iónicos estables tanto al aire como al agua, no tóxicos y de fácil preparación.

El presente trabajo, se enfoca al estudio del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio {[2-HEAF], por sus siglas en inglés}, el cual es sintetizado a partir de los precursores ácido fórmico y 2-hidroxi etilamina. Con base en la metodología de síntesis, se estudian líquidos iónicos preparados empleando diferentes proporciones de precursores y agua con la finalidad de estudiar los efectos de estos componentes en el líquido iónico, por lo que se realiza la caracterización fisicoquímica, electroquímica y química, de los diferentes sistemas.

En la caracterización fisicoquímica se evalúa el efecto del agua en propiedades como la viscosidad dinámica, conductividad específica, densidad e índice de refracción. En la caracterización electroquímica se evalúan los dominios de electroactividad empleando diferentes materiales, además se determina la estabilidad química del líquido iónico con los precursores y peróxido de hidrógeno, así como la estabilidad térmica.

Los resultados permiten cuantificar la correlación entre composición y propiedades de los diferentes sistemas trabajados, y predecir sus valores a partir de modelos empíricos.

II. JUSTIFICACIÓN.

El empleo de los líquidos iónicos está limitado debido a la baja conductividad y alta viscosidad y estabilidad que presentan. Se ha buscado la modificación de sus propiedades mediante sus mezclas con cosolventes inertes, los cuales son difíciles de seleccionar para líquidos iónicos apróticos. El empleo de agua como cosolvente en el formiato de 2-hidroxi etilamonio es posible debido a que éste líquido iónico prótico es estable tanto al agua como al aire, haciendo posible modular las variaciones de sus propiedades modulando la concentración de agua. El empleo de los precursores como cosolventes es posible, debido a que el LI no reacciona con el ácido fórmico y con la 2-hidroxi etilamina en un rango de fracciones molares.

La caracterización de las propiedades del líquido iónico y sus mezclas con los precursores y agua, permite establecer criterios para la potencial aplicación de los líquidos iónicos en el área electroquímica debido a que, con la adición de agua y precursores se modifican las características del líquido iónico haciéndolo mejor conductor iónico.

III. HIPÓTESIS.

Es posible modificar de manera controlada las propiedades fisicoquímicas, químicas y electroquímicas del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio mediante la adición de agua como cosolvente en el líquido iónico y en mezclas (líquido iónico / precursores), con la finalidad de modificar sus propiedades, de tal forma que el campo de aplicación sea incrementado.

IV. OBJETIVOS GENERAL Y ESPECÍFICOS.

OBJETIVO GENERAL.

Determinar el efecto en propiedades fisicoquímicas, químicas y electroquímicas de la adición de agua como cosolvente en el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio y las mezclas líquido iónico/precusores y la correlación entre composición y concentración de agua y precusores, con la finalidad de determinar el potencial de uso de éste líquido iónico como medio de reacción en aplicaciones electroquímicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Sintetizar el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio a partir de ácido fórmico y 2-hidroxi etilamina.
2. Sintetizar mezclas del líquido iónico con un exceso de ácido fórmico y con un exceso de 2-hidroxi etilamina.
3. Realizar adiciones controladas de agua al líquido iónico y a sus mezclas.
4. Determinar propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y químicas de las mezclas.
5. Generar modelos que permitan explicar y predecir la dependencia entre composición y concentración de agua en diferentes propiedades evaluadas.

-CAPITULO 1-

ANTECEDENTES

1.1 Definición de líquido iónico.

¿Qué es un líquido iónico? La definición que ha sido aceptada y la cual se encuentra reportada [4,5] es la siguiente “*se puede definir a un líquido iónico como aquel material o fluido que está compuesto mayormente por iones y cuyo punto de fusión es menor a 100°C*”. El emplear la temperatura de ebullición del agua como punto de referencia para conceptualizar a un líquido iónico puede ser ambiguo, pero el carácter iónico (la presencia total o mayoritaria de iones en la solución, la cual le brinda una conductividad iónica superior a la de los precursores son prácticamente nulas), es posiblemente la característica esencial que puede identificar a un líquido iónico, si bien, otra característica de importancia que cumplen todos los líquidos iónicos conocidos, es que, su ventana de estado líquido (en término de la temperatura de solidificación y evaporación) es superior a la del agua [4].

En la literatura [5, 6] se pueden encontrar diferentes nombres que denotan a un líquido iónico, entre los más empleados se encuentra “líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL, por sus siglas en inglés), utilizado para hacer referencia a aquellos líquidos iónicos que se encuentran en estado líquido no sólo a temperaturas menores a 100°C, sino también al hecho de que son líquidos a una temperatura promedio de 25°C; otro nombre de interés es el de “sal fundida a temperatura ambiente (RTMS, por sus siglas en inglés), esta denominación hace referencia a que una sal fundida puede encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente debido a la modificación de alguno de sus componentes (catión o anión) ya que, el tamaño y la naturaleza de los iones afectan las propiedades del material disminuyendo la energía de enlace debido a la asimetría entre iones, produciendo una disminución en la temperatura de fusión del material [7].

Debido a que la naturaleza del catión y anión son las que determinan las propiedades de un líquido iónico, se mencionan en el apartado 2.1.1 y 2.1.2 los cationes y aniones que conforman los líquidos iónicos que han sido mayormente reportados [6].

1.1.1 Cationes.

Se puede clasificar de la siguiente manera el tipo de catión de acuerdo a los que son mayormente empleados: cationes heterocíclicos (Fig.1.1 a), cationes heterocíclicos aromáticos (Fig.1.1 b.) y cationes basados en amonio, fosfonio y sulfonio (Fig.1.1 c.) [6].

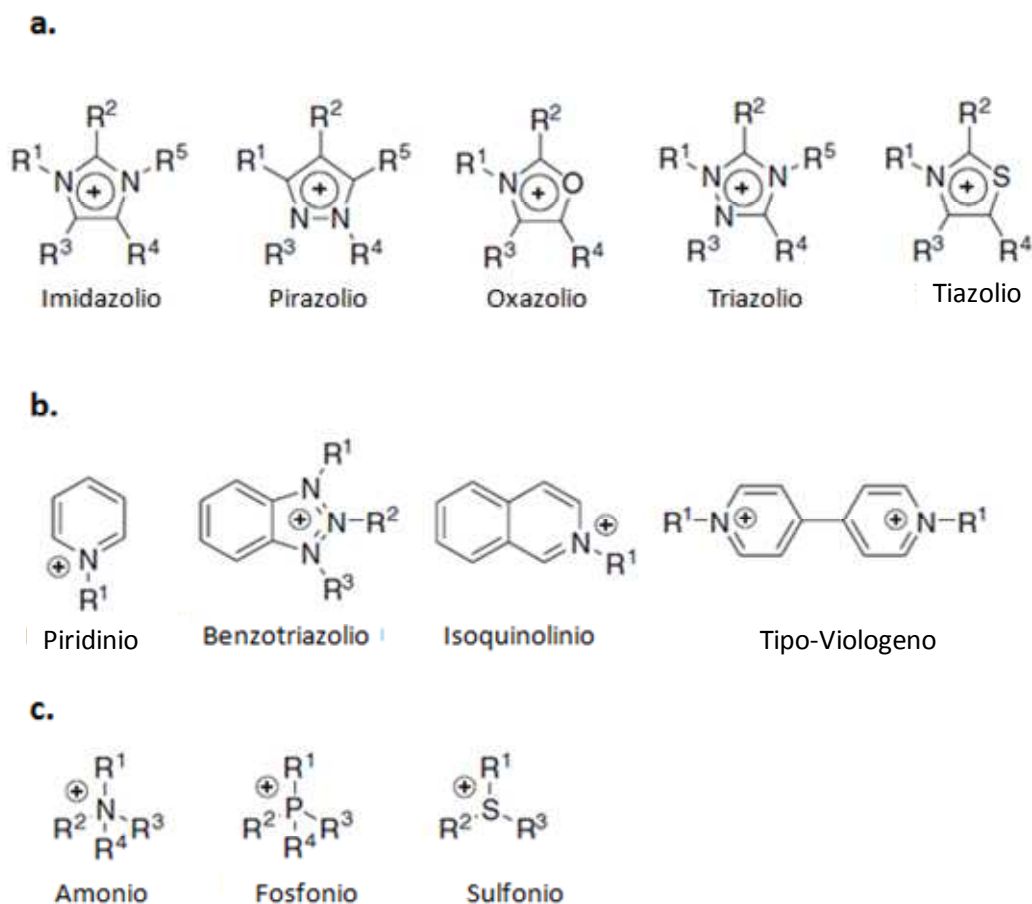


Fig.1.1. Cationes típicos para la síntesis de líquidos iónicos, a) heterocíclicos, b) heterocíclicos aromáticos, c) basados en amonio, fosfonio y sulfonio [6].

1.1.2 Aniones.

En el caso de los aniones, de igual manera que los cationes, son mencionados únicamente los aniones que son ampliamente usados. Los aniones son clasificados de la siguiente manera: basados en amidas (Fig.1.2 a), basados en fósforo o azufre (Fig.1.2 b) y los basados en boratos o boranos (Fig.1.2 c).

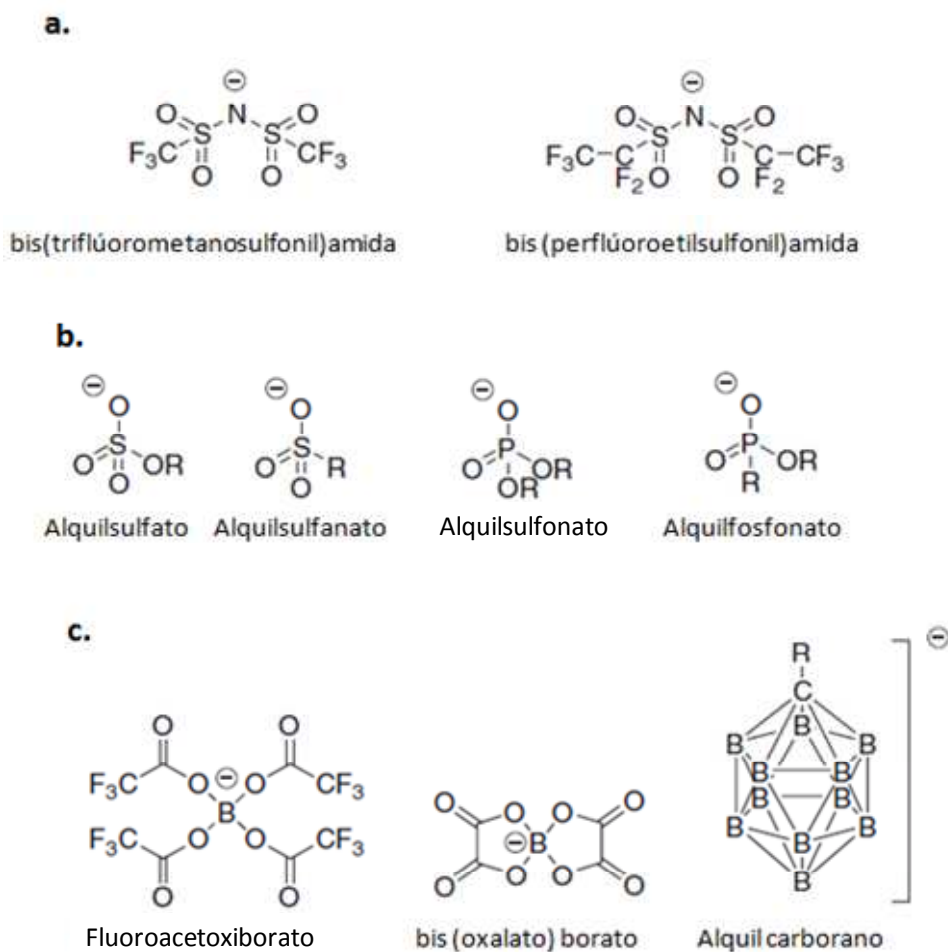


Fig.1.2. Aniones típicos para la síntesis de líquidos iónicos, a) basados en amidas, b) basados en fósforo y azufre y c) basados en boratos y boranos [6].

1.2 Reseña histórica de los líquidos iónicos.

Wilkes et al. [8] realizaron una profunda investigación acerca de la historia de los líquidos iónicos, en la que es posible identificar eventos que marcaron las bases de la investigación de los líquidos iónicos.

Wilkes et al. [8] mencionan que *la primera referencia que se conoce sobre la síntesis de un líquido iónico fue en el siglo XIX, con las reacciones de Friedel-Crafts donde encontraron una fase líquida a la cual nombraron "aceite rojo", no fue sino años después que se conoció la naturaleza iónica de dicha fase líquida, debido a que en ese tiempo no existían técnicas de caracterización como la resonancia magnética nuclear. Fue en el siglo XX, en el año de 1914, cuando por accidente P. Walden descubrió el líquido iónico nitrato de etilamonio al buscar nuevos explosivos, haciendo el primer*

reporte de cómo sintetizar un líquido iónico; éste estudio fue la base, para posteriores desarrollos. Fue en la Segunda Guerra Mundial, con el desarrollo de la técnica de resonancia magnética nuclear, siendo ampliamente utilizada por los físicos en esos tiempos, que los químicos vieron una ventana de posibilidades para caracterizar un sinnúmero de compuestos químicos, fue entonces que se comenzó a diseñar y patentar una serie de líquidos iónicos, por lo que en el año de 1948 se patenta el primer RTIL a base de cloro-aluminatos. Para el año de 1967, se publica la síntesis del benzoato de tetra-*n*-hexilamonio, así como su aplicación como solvente, lo que da pauta para que en los años '70s se produzca una extensa investigación sobre las propiedades y usos de líquidos iónicos basados en cationes de *n*-alquilamonio con aniones cloro-aluminatos.

A partir de la última década, se ha observado un aumento significativo en el número de publicaciones realizadas sobre líquidos iónicos (Fig.1.3) [9]. Es a partir, de la necesidad de procesos ecológicamente amigables, y con el surgimiento de la química verde, que aumenta el interés en los líquidos iónicos como nuevos solventes.

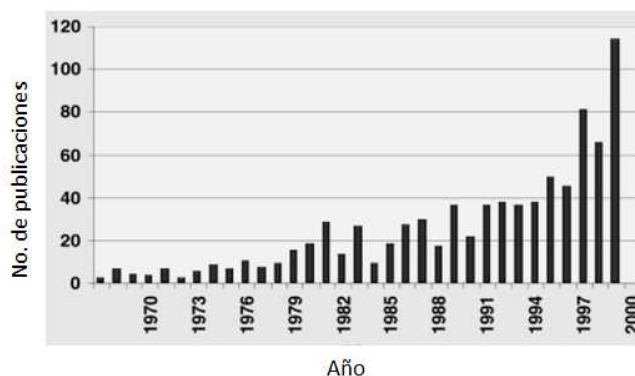


Fig.1.3 Incremento en el número de publicaciones sobre líquidos iónicos con respecto al tiempo, empleando el buscador SciFinder [9].

1.3 Clasificación.

Se puede clasificar a los líquidos iónicos desde varios enfoques, como lo son el año en que se emplearon, la naturaleza de los precursores, el tipo de reacción de síntesis etc., la descripción para el presente trabajo se limita a la clasificación por el tipo de líquido iónico generado (prótico y aprótico) [10] y por sus características finales (líquidos iónicos buenos, pobres, no iónicos, súper iónicos y vidrios súper iónicos) [8].

1.3.1 Líquidos iónicos próticos y apróticos.

Un líquido iónico prótico es aquel que contiene al menos un protón lábil o intercambiable en su estructura, donde la formación de las especies iónicas es llevada a cabo por una reacción de neutralización ácido-base de Brønsted. El catión es formado a partir de la transferencia de un protón de un ácido de Brønsted a una base de Brønsted. Los líquidos iónicos apróticos son aquellos que no contienen ningún protón lábil en su estructura. En la figura 1.4 se da un ejemplo de síntesis para cada tipo de líquido iónico.

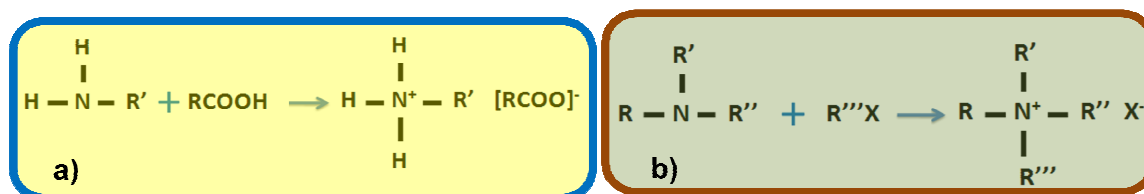


Fig.1.4 Reacción general de a) líquidos iónicos próticos y b) líquidos iónicos apróticos.

En los líquidos iónicos apróticos, se ha estudiado exhaustivamente el uso de cationes orgánicos apróticos, donde los bajos puntos de fusión son una consecuencia de un empaquetamiento ineficiente de cationes orgánicos irregulares de gran tamaño con aniones inorgánicos pequeños [7].

Los líquidos iónicos próticos se han convertido en un objeto de estudio relevante debido a que uno de éstos fluidos ha sido el primero en utilizarse en un proceso industrial [10]; ofrecen además la singularidad de que algunas conductividades de los miembros de este grupo, tienen conductividades semejantes a las de soluciones acuosas con electrolito.

1.3.2 Líquidos iónicos de acuerdo al gráfico de Walden.

Walden [8] clasifica a los líquidos iónicos de acuerdo con su ubicación en un gráfico de logaritmo de conductividad molar versus logaritmo de la fluidez (inverso de la viscosidad). En la gráfica de Walden se definen dos regiones a partir de la línea del comportamiento de una solución de cloruro de potasio 0.1 molar en función de la temperatura (Fig.1.5); de acuerdo a la ubicación que resulten los líquidos iónicos estos

pueden ser considerados según Walden como líquidos iónicos buenos, pobres, pueden semejarse a un líquido no-iónico (molecular) o inclusive pueden llegar a considerarse como un líquido súper iónico. El gráfico de Walden permite identificar de manera general, si un líquido iónico puede ser empleado para procesos electroquímicos, desde el punto de vista de la conductividad iónica.

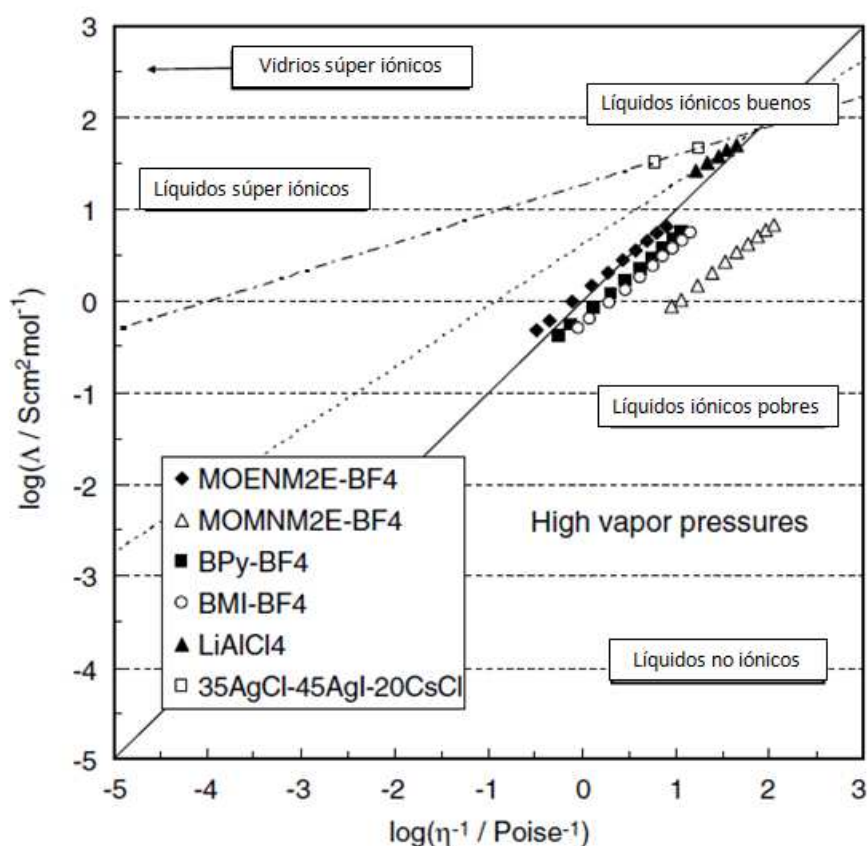


Fig.1.5. Gráfico de Walden, donde se muestran como ejemplo las ubicaciones de diferentes líquidos iónicos basados en sales tetra-fluoro boradas [8].

1.4 Métodos de síntesis.

Teóricamente se pueden sintetizar más de 10^{18} líquidos iónicos de acuerdo al número de cationes y aniones conocidos [11]. Debido a la naturaleza de los precursores para la formación de líquidos iónicos, existe una amplia variedad de métodos para sintetizar

líquidos iónicos, pero, básicamente siguen una de las siguientes tres vías: reacciones de metátesis, neutralización ácido-base y combinación directa [12].

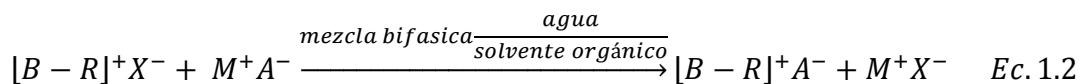
1.4.1 Reacción de metátesis.

Una gran parte de los líquidos iónicos actualmente reportados, han sido preparados vía metátesis (también conocida como de doble remplazamiento) a partir de haluros o alguna sal de la cual se desea obtener el catión, esta técnica fue empleada en principio por Wilkes et al. [13], actualmente es ampliamente usada para la producción de líquidos iónicos estables al aire y al agua. En general se pueden obtener los líquidos iónicos en dos pasos, en el primero se lleva a cabo la obtención del catión deseado vía alquilación (Ec.1.1), y en el segundo, vía metátesis ocurre un intercambio en el anión para producir al final el líquido iónico deseado (Ec.1.2).

Paso 1: Alquilación de la base orgánica.



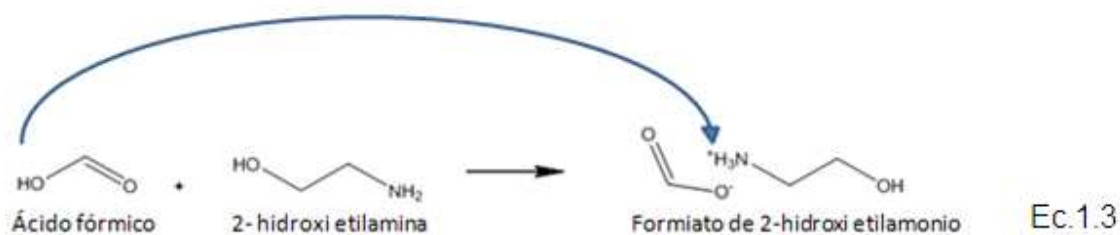
Paso 2: Intercambio del anión.



Donde B es la sal de la cual se desea obtener el catión, R es un grupo alquilo (metilo, etilo, propilo, etc.), X es un halógeno (cloro, yodo, bromo, etc.), M es un metal alcalino (Li, Na, etc.), A es el anión deseado.

1.4.2 Neutralización ácido-base.

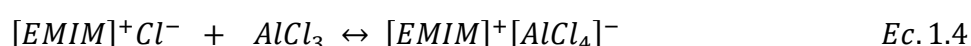
Este tipo de reacción se lleva a cabo debido a la transferencia protónica que ocurre entre una mezcla equimolar de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted dando lugar a la formación de los llamados líquidos iónicos próticos (PIL, por sus siglas en inglés) [13]. La diferencia principal entre un líquido iónico aprótico y un PIL es la presencia de un protón intercambiable. En el presente trabajo se realiza la síntesis vía neutralización ácido-base por lo que se ilustra (Ec.1.3) la reacción de formación del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio como ejemplo de una reacción de éste tipo.



Clare et al. [13], reportan experimentos de PILs que contienen el catión metilpirrolidinio, donde observan cambios por resonancia magnética nuclear (RMN) por efecto de la diferencia en fuerza ácida de los diferentes PILs analizados. Mediante curvas de ionización sugieren que *los valores de pka en medio acuoso tanto del ácido como de la base pueden ser usados exitosamente para determinar idealmente si se llevará a cabo la formación de un líquido iónico.*

1.4.3 Combinación directa.

Este tipo de reacción contempla la combinación directa de una sal de halogenuro con un halogenuro metálico. Esta técnica es la empleada para sintetizar líquidos iónicos como los basados en halógeno-aluminatos (III) y los cloro-cupratos (I) [12]. En la ecuación (Ec.1.4) se muestra un ejemplo de síntesis por esta vía, en el cual se lleva a cabo la formación del líquido iónico tetracloro-aluminato de 1-etil-3-metil-imidazolío.



1.5 Evaluación y caracterización de la pureza de los líquidos iónicos.

La obtención de un líquido iónico puro es importante debido a que la presencia de impurezas como materia sin reaccionar, productos de descomposición y agua pueden modificar las propiedades del líquido iónico [14].

En la materia sin reaccionar se incluyen desde los solventes que pueden ser usados durante la síntesis (agentes para realizar extracciones, por ejemplo), o bien alguno de los componentes usados para la formación del líquido iónico que no hayan reaccionado [14]. Si en la síntesis se producen compuestos volátiles, es posible su

eliminación mediante destilación, en la cual se tendrían que tomar ciertos factores para determinar el tiempo necesario para eliminarlos, como lo son la cantidad de volátiles, sus puntos de ebullición, el tipo de interacciones que forman con el líquido iónico, la viscosidad del líquido iónico [15]. Cuando se trabaja con líquidos iónicos a base de halogenuros, la presencia de impurezas como los halogenuros mismos no sólo afecta la coloración del líquido iónico, sino que además, tienen una fuerte influencia en las propiedades del líquido iónico [16].

En reacciones de neutralización ácido-base, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, es posible con un control inadecuado de la temperatura, favorecer la formación de compuestos debido a una elevación de la temperatura de síntesis [15].

El agua es la impureza más abundante en los líquidos iónicos, su presencia puede influir en el empleo de los líquidos iónicos en una aplicación en específico [17]. El agua puede provenir del ambiente o de los precursores.

1.5.1 Técnicas de purificación de líquidos iónicos.

En el tema 1.4.3 se han mencionado 3 tipos de impurezas frecuentemente encontradas en los líquidos iónicos, autores como Appetechi et al. [18] y Earle et al. [24] mencionan tres técnicas de purificación para este tipo de impurezas.

1.5.1.1 Adsorbentes.

Para la purificación de líquidos iónicos se emplean adsorbentes como son carbón activado, silica y alúmina [19], de acuerdo a Earle et al. [20] son buenos materiales para la remoción de las impurezas que le confieren color al líquido iónico. Las técnicas para emplear adsorbentes son variadas, pero principalmente se emplean técnicas de purificación basadas en columnas empacadas, o en reactores que se encuentran bajo la acción de agitación constante y temperatura superior a 70°C [21]. El problema con el uso de adsorbentes es debido a que se tiene que analizar primeramente que no reaccionen con el líquido iónico, además de que la remoción del adsorbente en el líquido iónico es complicada debido a que se puede encontrar a niveles nanométricos [22, 23], donde las trazas de adsorbente pueden modificar las propiedades fisicoquímicas del líquido iónico [23].

1.5.1.2 Destilación.

Desde el punto de vista de que los líquidos iónicos tienen presión de vapor despreciable, se les puede considerar como excelentes candidatos para, mediante destilación realizar la remoción de impurezas [18]. Sin embargo se ha observado que, líquidos iónicos basados en sales de tetra-alquilamonio, tetra-alquifosfonio, halogenuros, sulfatos y carboxilatos, se descomponen en condiciones de destilación en las cuales es posible la eliminación de impurezas [24].

1.5.1.3 Liofilización.

La liofilización consiste en la congelación del material empleando nitrógeno líquido, para después mediante vacío, separar el agua por sublimación ligado al amplio intervalo de temperatura en que un líquido iónico es líquido [25]. No se encontraron referencias en las cuales este método se haya reportado formalmente en líquidos iónicos; sin embargo, es un método de interés ya que teóricamente al no emplear altas temperaturas, no se formarían productos de descomposición lo cual es favorable para los líquidos iónicos sintetizados a partir de una reacción de neutralización ácido-base.

1.5.2 Métodos de evaluación de pureza.

Debido al impacto que tienen las impurezas en las propiedades del líquido iónico, se debe de reportar la presencia (o ausencia) de impurezas, cuando se reporten las propiedades de un líquido iónico [24].

Existen cuatro grupos principales de impurezas, agua, material orgánico (sin reaccionar o productos de descomposición), halogenuros y cationes metálicos [18]. Dependiendo del tipo de impureza que se tenga en el líquido iónico, es el tipo de técnica a emplear para su detección. Además se debe emplear técnicas para confirmar que la estructura del líquido iónico no sea afectada, entre las más empleadas se encuentran la espectroscopía de masas, resonancia magnética nuclear, el análisis elemental y la difracción de rayos X [25, 26]. Para la determinación de agua, el mejor método conocido es el de la titulación Karl-Fischer [27]. Para compuestos orgánicos

sin reaccionar o productos de descomposición, es muy práctico emplear ^1H RMN, debido a que es posible detectar cantidades superiores a 1% de la concentración molar total del sistema. Para halogenuros, dependiendo de la precisión se pueden emplear: a) ^{19}F , ^{35}Cl RMN (concentraciones mayores a 1%), b) titulación con nitrato de plata (>10ppm), c) electrodos de iones selectivos (>100ppm), d) cromatografía iónica (>10 ppm) [26].

1.5.2.1 Titulación Karl-Fischer.

La titulación Karl-Fischer desarrollada por el químico alemán Karl Fischer, es un método analítico para la determinación de agua. El método emplea dos variantes para la determinación, uno es el volumétrico, usado generalmente para la determinación de altas concentraciones de agua (0.05% al 100% en masa) y el otro es un método coulométrico (10 ug a 10 mg de contenido absoluto de agua), empleado para la determinación de concentraciones muy pequeñas de agua, esto es debido al uso de respuestas electroquímicas, para la determinación de la concentración [27].

1.5.3 Pureza y coloración de los líquidos iónicos.

El líquido iónico perfecto es visualizado como aquel líquido que no tiene coloración, y tiene un aspecto prácticamente igual que el agua, inclusive es reconocido que los líquidos iónicos no deben tener coloración [20]. La realidad es, sin embargo, que generalmente al realizar la síntesis los líquidos iónicos suelen presentar coloración (Fig.1.6). Las impurezas que le confieren coloración al líquido iónico, posiblemente son trazas de reactivos sin reaccionar, productos de oxidación, o inclusive algún producto de degradación térmica [28]. Empleando técnicas como resonancia magnética nuclear, espectroscopía de masas, HPLC, entre otras, se ha observado, que los líquidos iónicos con coloración aparecen como puros, es posible que las impurezas se encuentren a niveles realmente bajos (partes por billón) cuyas absorptividades son altas [29].

Earle et al. [20], proponen un método basado en una columna de separación, dentro de la cual se encuentran diferentes capas de carbón activado, silica gel y celita, con la cual han podido eliminar algunas impurezas de líquidos iónicos basados en imidazolios, las cuales adquieren diferentes tonalidades como se puede apreciar en la figura 1.6, donde la diferencia en la coloración es detectada con diferentes aniones

trabajados; al final la eliminación de la coloración de los líquidos iónicos no sólo se realiza con fines estéticos, también se realiza porque la coloración limita la aplicación de los líquidos iónicos en experimentos que requieren adsorción electrónica, luminiscencia o espectroscopía Raman [20].

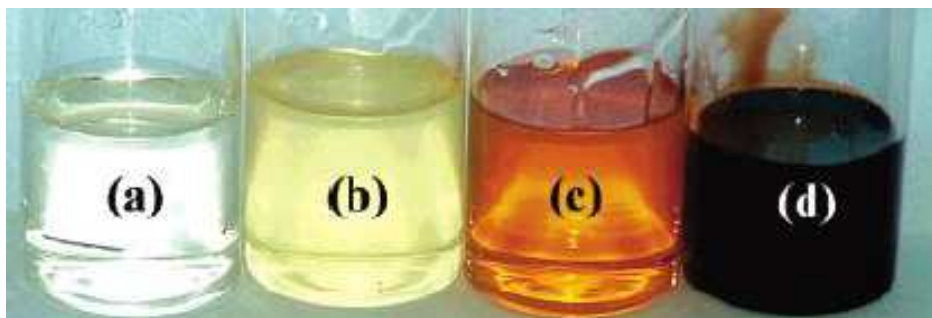


Fig.1.6. Variación en la coloración de diversos líquidos iónicos basados en imidazolios, debido a la naturaleza química de las impurezas, para diversos líquidos iónicos [20].

1.5.4 El agua como impureza y como cosolvente.

Bonhôte et al. [30], mencionan que el agua es considerada como la sustancia que es encontrada con mayor frecuencia en los líquidos iónicos.

El agua puede ser considerada de dos maneras, una en la cual se contempla como una impureza cuando afecta la aplicabilidad del líquido iónico (en reacciones de catálisis, el agua se coordina con los metales de transición en la reacción, disminuyendo la velocidad de reacción [31]) y otra en la cual se considera como un cosolvente alguna propiedad del líquido iónico es mejorada (como el incremento en la conductividad iónica [7]).

El agua puede actuar como cosolvente, en líquidos iónicos en los cuales el efecto de ésta sea solamente de dilución, y no ocurra ninguna reacción entre ambos [7].

1.6 Propiedades de los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son solventes atractivos ya que tienen una presión de vapor prácticamente nula, alta estabilidad química y térmica, buena conductividad iónica, dominio de electroactividad alto, no son inflamables; proveen un medio altamente disociante y no coordinante, lo que permite disolver una gama amplia de solutos tanto orgánicos como inorgánicos [32, 33]. El tener una noción de la magnitud de las propiedades del líquido iónico bajo estudio es importante, ya que al final es lo que permite discernir sobre el empleo del líquido iónico para una aplicación en específico.

1.6.1 Punto de fusión.

Las sales fundidas (formadas a partir de sólidos iónicos) clásicamente tienen una temperatura de fusión de alrededor de 1000°C, lo cual es un indicativo de que las energías de enlace son altas debido a las fuertes interacciones que ocurren entre los iones. En los líquidos iónicos al tener algún componente de naturaleza orgánica (catión, anión o ambos), es probable que existan más interacciones además de las interacciones ión-ión, como pueden ser enlaces por puente de hidrógeno, si son aromáticos enlaces $\pi - \pi$, fuerzas de Van der Waals, etc., el tipo de interacciones presentes en el líquido iónico, el tamaño de los iones y la simetría, son algunos de los factores que producen una disminución en la temperatura de fusión del líquido iónico, haciendo posibles encontrarlos en estado líquido a temperatura ambiente [32].

El tamaño del ión es importante [33], en iones pequeños la densidad de carga es mayor, por lo cual las interacciones electrostáticas serán fuertes, pero conforme se va incrementando el tamaño del ión, disminuye la densidad de carga superficial, por lo que las interacciones electrostáticas disminuirán, y por lo tanto, es posible disminuir de esta forma la temperatura de fusión.

Otro factor que permite disminuir la temperatura de fusión es la estructura del ión, se tiene mayor conocimiento sobre el efecto de la estructura del catión que la del anión [32]. Se han estudiado las temperaturas de fusión de líquidos iónicos con cationes imidazolio donde alguno de ellos es aromático y otro alifático, produciendo una diferencia entre temperaturas de fusión de alrededor 100°C [33]. Junto con la

estructura, se ha estudiado el efecto de la longitud de las cadenas ligadas a los cationes, donde se ha observado que debido a la flexibilidad de la cadena y al efecto de exclusión de volumen se pueden modificar las temperaturas de fusión del líquido iónico (Fig.1.7) [33].

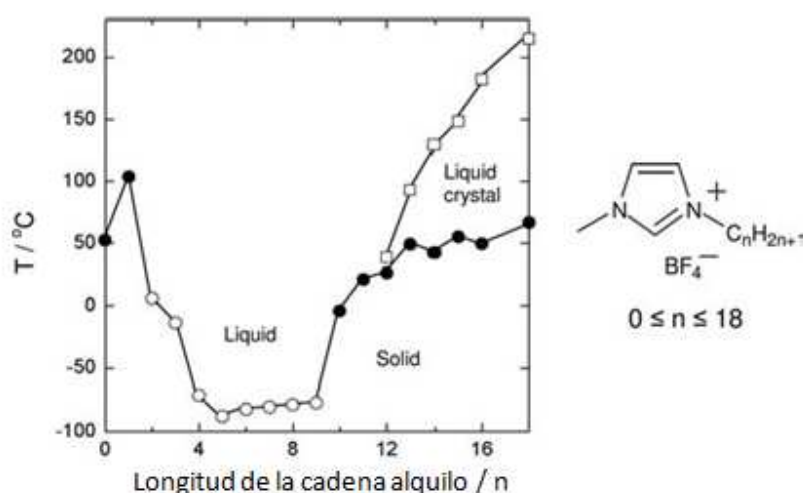


Fig.1.7. Diagrama de fase del tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metil-imidazolío. [33]

1.6.2 Presión de vapor.

Los líquidos iónicos presentan presiones de vapor prácticamente despreciables [34]. Sin embargo, se ha observado que los líquidos iónicos que son sintetizados a partir de una reacción de neutralización ácido-base (próticos), presentan un desequilibrio en el sistema al incrementar la temperatura de trabajo, lo cual provoca que se generen ácidos o bases volátiles [35].

1.6.3 Estabilidad térmica.

La estabilidad térmica puede relacionarse con el rango de existencia en estado líquido que presentan los líquidos iónicos, donde el límite inferior de temperatura es aquel donde ocurre el fenómeno de solidificación (cristalización o estado vítreo), el cual se encuentra gobernado, junto con el punto de fusión, por la fuerzas de las interacciones

que ocurren en el líquido iónico; mientras que, el límite superior en estado líquido, está gobernado por la descomposición térmica del sistema [35].

1.6.4 Viscosidad.

La viscosidad de los líquidos iónicos típica es entre 10 y 100 veces mayor a la del agua (0.89 cP) o a la de solventes orgánicos (1-20 cP) (Tabla 1) debido a las fuertes interacciones electrostáticas y otro tipo de fuerzas que existen en los líquidos iónicos (Van der Waals, puente de hidrógeno, π - π , etc.) [36].

De acuerdo a lo reportado por Welton et al. [28] el contenido de impurezas afecta el valor reportado en viscosidad, por lo cual es normal encontrar en la literatura diferentes valores de viscosidad reportados para un mismo líquido iónico, como es el caso del líquido iónico $[C_2mim][BF_4]$ contaminado con cloro, el cual al estar presente en una concentración residual de 0.01 mol Kg^{-1} , el líquido iónico presenta una viscosidad de 66.4 mPa s, mientras que, al contener cloro residual a 1.8 mol Kg^{-1} , la viscosidad se modifica a 92.4 mPa s [33].

Tabla 1. Viscosidades dinámicas a 25°C para diferentes líquidos iónicos basados en el catión $[C_4C_1IM]^+$. [28].

Anion	η (cP)
$[I]^-$	963
$[NO_3]^-$	266
$[BF_4]^-$	233 ^a
$[PF_6]^-$	312 ^a
$[NbF_6]^{-b}$	95
$[CF_3SO_3]^-$	90 ^c
$[CF_3CO_2]^-$	73 ^c
$[Tf_2N]^-$	52 ^c

De la tabla 1 es posible observar que las viscosidades de los líquidos iónicos son altas en comparación con las del agua (hasta 900 veces mayor, para el caso del anión yoduro), además se puede observar el efecto del anión en la viscosidad, ya que, al emplear $[I]^-$ se tiene una viscosidad de 963 cP y cuando se modifica por el $[CF_3SO_3]^-$ la viscosidad se ve reducida hasta 90 cP, debido al efecto del tamaño del ión y de la asimetría entre el catión y el anión.

Mediante la modificación del anión o catión que constituyen el líquido iónico, es posible reducir las viscosidades de los líquidos iónicos, como puede observarse en la Tabla 1. Se ha reportado [29] que la cadena alquilo ligada tanto al catión como al anión, tienen un efecto en la viscosidad final del líquido iónico (Fig.1.8), donde con el incremento del número de carbonos en la cadena puede incrementar la viscosidad desde 300 cP hasta valores de 800 cP con cadenas de 9 carbonos.

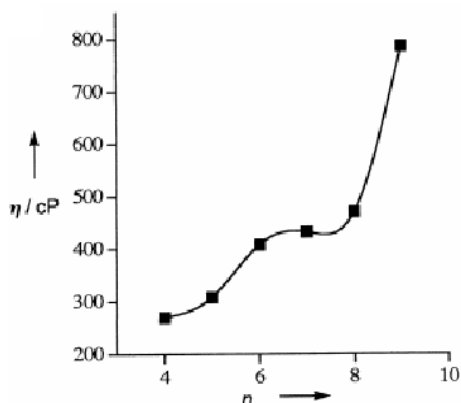


Fig.1.8. Efecto del número de carbonos del grupo alquilo en el catión de líquidos iónicos basados en imidazolios [29].

Las viscosidades de una gran cantidad de líquidos iónicos se ven fuertemente afectadas por la temperatura. Por ejemplo, la viscosidad del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio aumenta 27% con la disminución de 5 grados en la temperatura, de 25 a 20°C [37].

La adición de cosolventes también puede modificar la viscosidad de los líquidos iónicos (Fig.1.9) sin la alteración del catión o el anión que constituyen el líquido iónico, el cosolvente actúa como diluyente. Un criterio de selección de un solvente molecular, es el hecho de que este mismo, no reaccione con el líquido iónico, por lo que la reactividad es un factor importante [29]. Se suelen emplear como cosolventes los propios componentes del líquido iónico, el agua, algunos alcoholes como el metanol y etanol [38].

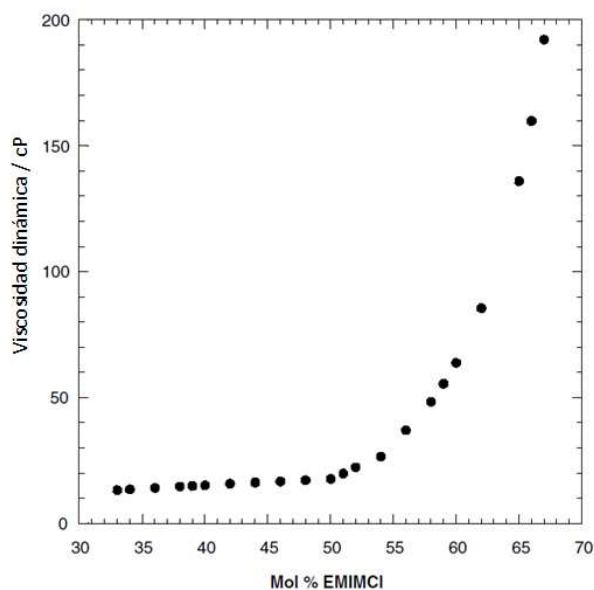


Fig.1.9. Variación de la viscosidad por efecto de la concentración de [EMIM]Cl en el líquido iónico [EMIM]Cl/ AlCl_3 a 30°C [29].

1.6.5 Conductividad iónica.

La conductividad iónica es posiblemente la propiedad más importante de los líquidos iónicos ya que denota su naturaleza iónica, para LIs próticos ($3\text{-}10\text{ mS cm}^{-1}$) y para LIs apróticos ($1\text{-}15\text{ mS cm}^{-1}$). Además de que el transporte de masa y carga, es realizado por los iones, al no haber electrolito soporte ni algún otro material en solución, son los iones que integran al líquido iónico los que tienen que realizar los fenómenos de transporte de masa y carga [39].

Es posible pensar que las conductividades de los líquidos iónicos deberían ser muy elevadas, ya que en su sistema sólo existen iones, pero debido a las posibles asociaciones iónicas existentes en el líquido iónico, la conductividad oscila entre $0.1\text{-}18\text{ mS/cm}$ para líquidos iónicos apróticos, mientras que en los líquidos iónicos próticos la conductividad varía entre 0.1 y 5 mS/cm [39].

Jarosik et al. [40] consideran que al tener una concentración alta de cosolvente, la mezcla de líquido iónico + agua se comporta como *una solución de una sal en agua*, donde los iones están separados por moléculas neutras del solvente; con la adición de líquido iónico al sistema líquido iónico + agua, las moléculas de solvente se ubican en la primera capa de solvatación de los iones, para, posteriormente saturar el sistema

considerando ahora el sistema como el de una solución concentrada de sal; el efecto puede ser observado mediante mediciones de conductividad, donde al adicionar líquido iónico a un sistema donde se tiene únicamente agua, la conductividad se ve incrementada con la adición de líquido iónico hasta alcanzar un máximo, en la figura 1.10, se representa cualitativamente el fenómeno.

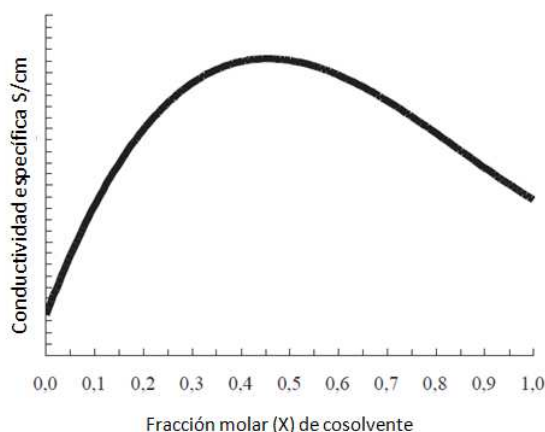


Fig.1.10. Variación de la conductividad del sistema {[líquido iónico]+ [agua]}, debido a la adición de agua. [40].

Jarosik también comenta que, al disminuir la viscosidad, la conductividad se incrementa, esto no es algo inesperado, si se toma como base la teoría clásica de las soluciones electrolíticas, con la ecuación de Nernst-Einstein (Ec.1.5), la cual relaciona la movilidad de la carga acarreada con el coeficiente de difusión [40]:

$$\Lambda = \frac{z^2 N_A e_0^2 D}{k_B T} \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde z es la valencia de la carga, N_A es el número de Avogadro, e_0 es la carga del electrón, D el coeficiente de difusión y k_B la constante de Boltzmann. Por lo que si tomamos el modelo de especies esféricas de acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein, el coeficiente de difusión estará dado por (Ec.1.6):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Combinando las ecuaciones 5 y 6, además que $\sigma = \Lambda n/V$ (n es el número de moles de carga acarreada), donde $N = nN_A$ es el número de carga acarreada presente en el volumen V , se puede relacionar la dependencia que existen entre la conductividad iónica y la viscosidad (Ec.1.7)

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V\pi r \eta} \quad \text{Ec. 1.7}$$

La conductividad de una solución electrolítica clásica, es proporcional al número de carga acarreada (N) e inversamente proporcional a la viscosidad (η) [40].

1.6.6 Densidad.

La densidad de un material depende del espacio para que los iones puedan empaquetarse, dos factores importantes en la densidad son el tamaño y forma de los iones así como la magnitud de las interacciones ión-ión, para LIs típicamente varían entre 1 y 1.6 gr cm⁻³ [41].

Se ha reportado [42] que para el caso de los líquidos iónicos basados en cationes de alquilamonio, alquilimidazolio o aniones de alquilcarboxilatos, *la disminución de la densidad, por efecto del incremento del número de carbonos de la cadena alquilo ligada al catión o al anión (incremento del tamaño del ión), así como por el efecto de la naturaleza del ión, es relativamente menor comparada al efecto que tiene en propiedades como la viscosidad, se puede resaltar que para iones grandes, se obtendrán densidades pequeñas y viceversa.*

La adición de un grupo hidroxilo en la cadena alquilo del catión o del anión aumentan considerablemente la densidad del líquido iónico, probablemente al incremento de enlaces por puentes de hidrógeno, que permiten disminuir las separaciones ión-ión [43].

1.6.7 Índice de refracción.

El índice de refracción (n_D) es un indicativo de la polaridad de un material, mientras que la refractividad molar (M_R), se relaciona directamente con la polarizabilidad del material, donde valores de índice de refracción entre 1.3 y 1.7 indican que los líquidos iónicos práticos (son los más reportados, en índice de refracción) pueden ser considerados como medios moderadamente polares [43].

Al igual que con la densidad, el incremento en el índice de refracción debido al incremento de la cadena alquilo ligada al catión o al anión (incremento del tamaño del ión), es muy pequeño, ocurre un caso opuesto cuando se modifica la naturaleza del ión, como por ejemplo, cuando se agrega un grupo hidroxilo. [44].

1.6.8 Dominio de electroactividad.

El dominio de electroactividad o ventana electroquímica, es un término empleado para denotar el intervalo de potenciales en donde ocurren las reacciones de oxidación y reducción de los componentes del sistema electroquímico estudiado en ausencia de alguna especie electroactiva. Las técnicas más empleadas para la determinación de los dominios de electroactividad son: voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal.

La ventana electroquímica depende no solo de la naturaleza química de las especies que conforman al líquido iónico, sino también del material de los electrodos de trabajo y de referencia, la velocidad de barrido, la temperatura, la atmósfera y las impurezas (Tabla 2) [46] lo cual dificulta la comparación de resultados. Debido a las variaciones de actividad de diferentes sistemas, se emplea un sistema modelo para la comparación absoluta de escalas, la molécula modelo por excelencia es la del Fc/Fc⁺, ferroceno/ ferrocinio [45].

Las ventanas electroquímicas de líquidos iónicos encontrados en la literatura [46] son generalmente mayores a 3 V y menores a 6 V, independientemente del electrodo de referencia.

Como se puede observar en la tabla 2, entre los electrodos de trabajo más usados en la literatura se encuentran los de platino y carbón vítreo, mientras que los de referencia más empleados son los de Al/Al³⁺, I⁻/I₃⁻, Fc/Fc⁺, además de que son empleados

también algunos electrodos de pseudo-referencia como los de alambre de plata o de tungsteno.

Tabla 2. Ventana electroquímica para diferentes líquidos iónicos, empleando diferentes electrodos de trabajo y de referencia [46].

Catión	Anión	Electrodo de trabajo	Electrodo de referencia	Ventana electroquímica	
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	Pt	Al/Al ³⁺	4.4	
	[BF ₄] ⁻	GC	Al/Al ³⁺	> 2.1 ^[b]	
	[BF ₄] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.4	
	[BF ₄] ⁻	Pt	Ag wire	4.4	
	[(CN) ₂ N] ⁻	Pt	Ag wire	3.0	
	[CF ₃ CO ₂] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.2	
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.8	
	[CF ₃ BF ₃] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	4.6	
	[(CF ₃ SO ₂)(CF ₃ CO)N] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	3.1	
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.2	
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	4.1	
	[(CF ₃ CF ₂ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	4.1	
	[e-diMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.4
	[N1113] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.8
[N1114] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	5.9	
[N1114] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	5.6	
[N111,201] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.4	
[N1224] ⁺	[CF ₃ BF ₃] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	5.8	
[N122,201] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	Pt	Ag/AgCl aq	5.8	
[N2226] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	5.6	

1.6.9 Constante dieléctrica.

Los términos polar y no polar son términos familiares para referirse a solventes con determinado valor de constante dieléctrica. Los líquidos iónicos apróticos encontrados en la literatura presentan constantes dieléctricas con valores de entre 10 y 15 [47].

En los líquidos moleculares, las altas constantes dieléctricas, han sido identificadas en estructuras donde existen enlaces por puentes de hidrógeno, donde una fuerte orientación entre dipolos puede mejorar la polarización [48]. Es en líquidos iónicos próticos (PILs), donde es posible encontrar fuertes interacciones por puentes de hidrógeno. Se han reportado PILs con constantes dieléctricas con valores que oscilan entre 26 y 60 [49]. Se han realizado mezclas de líquidos iónicos próticos con agua, para determinar el efecto del sistema como medio disociante, el cual puede

modificarse con la adición de agua de un medio polar a uno que tiende a comportarse como no polar (Fig.1.11) [50].

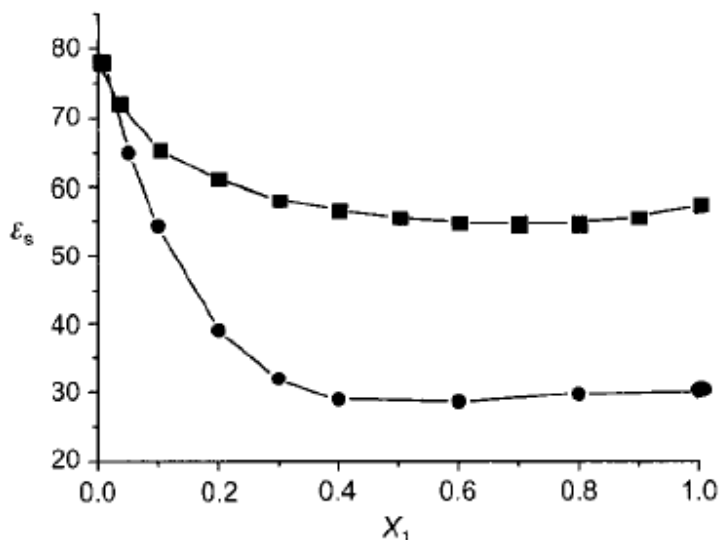


Fig.1.11. Constantes dieléctricas relativas (ϵ_s) en mezclas formiato de 2-hidroxi etilamonio más agua (cuadrado) y mezclas de formiato de etilamonio más agua (circulo), en función de la fracción molar de agua, a 25°C [50].

1.7 Aplicaciones de los líquidos iónicos.

La aplicación de un líquido iónico en una determinada área, depende en general, de su naturaleza, así como de sus propiedades. Para aplicaciones químicas como la catálisis, son ampliamente usados los líquidos iónicos apróticos, ya que suelen ser prácticamente inertes a los compuestos organometálicos, mientras que, los líquidos iónicos próticos han sido de interés en áreas como celdas de combustible debido a la transferencia protónica que ocurren en éste tipo de fluidos [51].

De acuerdo a Wei et al. [52] se pueden clasificar las principales aplicaciones de los líquidos iónicos de la siguiente manera (Fig.1.12):

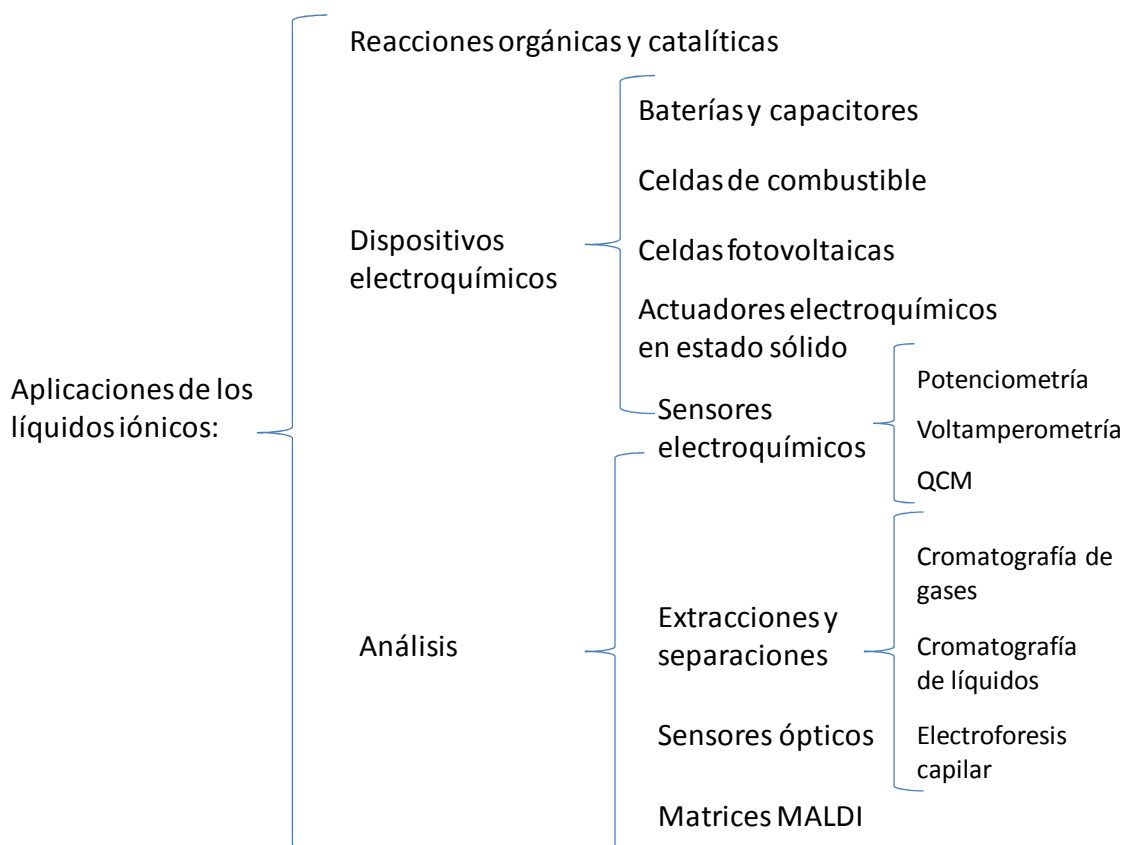


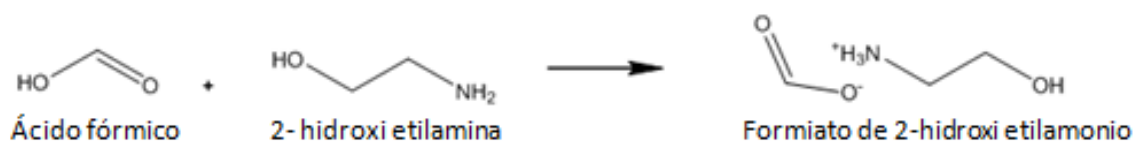
Fig.1.12. Áreas de aplicación de los líquidos iónicos [52].

Las propiedades en conjunto a la naturaleza del líquido iónico son las que lo hacen candidato para alguna de las aplicaciones observadas en la figura 1.12, donde de acuerdo a alguna propiedad en específico pueden ser empleados como materiales en áreas como celdas fotovoltaicas y celdas de combustible.

- CAPITULO 2 - METODOLOGÍA

2.1 Síntesis del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio.

Para la síntesis del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio, se mezclan ácido fórmico (Sigma-Aldrich, >96% grado reactivo) y 2-hidroxi etilamina también conocida como mono-etanolamina (J. T. Baker, pureza del 99.432%). El líquido iónico es sintetizado por medio de una reacción de neutralización ácido-base de Brønsted (Ec.2.1).



Ec.2.1. Reacción de síntesis del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio. La reacción fue simulada mediante ChemBiodraw®.

La síntesis es llevada a cabo en un sistema cerrado donde se tiene la 2-hidroxi etilamina en presencia de nitrógeno como gas inerte, el sistema de trabajo tiene entradas para el gas, para el dosificador de ácido fórmico y para un medidor de temperatura, la única salida que se tiene es para la purga de gas. El sistema se encuentra encaquetado con entrada y salida para un flujo controlador de temperatura (Fig.2.1).

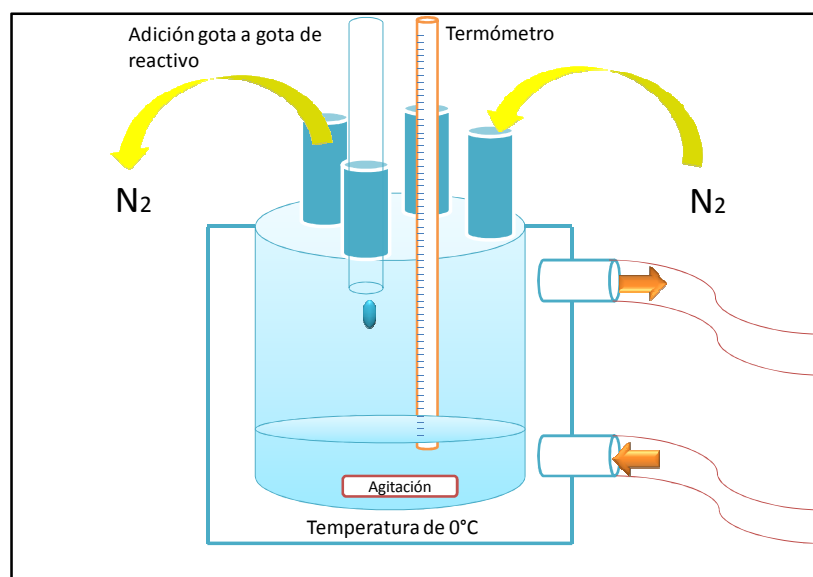


Fig.2.1. Representación esquemática del sistema donde se realiza la síntesis del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio.

Se realiza la síntesis a una temperatura de 0°C para evitar la formación de posibles productos de descomposición (etilaminas, formamidas) debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Se emplea nitrógeno como gas inerte, se realiza la adición controlada de ácido fórmico prácticamente gota a gota para evitar un incremento significativo de la temperatura, el sistema se encuentra en agitación todo el tiempo de síntesis para trabajar en condiciones homogéneas. Una vez finalizada la síntesis, se mantiene en agitación por un periodo de 2 horas.

Para la obtención del líquido iónico puro, es necesario trabajar en cantidades estequiométricas iguales ($X=0.5$) tanto de 2-hidroxi etilamina como de ácido fórmico. Para la caracterización del líquido iónico, se utilizó resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (^1H RMN y ^{13}C RMN, respectivamente). Pueden existir excesos de los precursores (ácido fórmico y 2-hidroxi etilamina) que limiten la determinación de propiedades como las constantes de acidez, las cuales son sensibles a cambios del pH, se realiza un análisis potenciométrico para determinar si existe alguno de ellos en exceso.

2.2 Síntesis de las mezclas líquido iónico y precursores.

Para los sistemas con exceso de precursores, las composiciones se seleccionaron con base en resultados experimentales preliminares de conductividad, donde las composiciones del líquido iónico con exceso de precursores con mayor conductividad iónica fueron las seleccionadas para el presente proyecto.

2.2.1 Síntesis del sistema {[2-HEAF] + [ETA]}.

Se determinan las cantidades de precursores para la síntesis de la mezcla ácido fórmico (FA)+2-hidroxi etilamina (ETA) en exceso ($X=0.25$ y $X=0.75$, respectivamente) para un obtener una cantidad de 100 mL de la mezcla (Fig.2.2).

La síntesis es llevada a cabo de igual manera que la síntesis del líquido iónico, se mantiene una temperatura controlada de 0°C durante el experimento, las adiciones de ácido fórmico se realizan gota a gota para evitar productos de descomposición debido a algún incremento en la temperatura de trabajo; se emplea nitrógeno como atmósfera

inerte durante la síntesis, además de que se mantiene en agitación por un lapso de 6 horas después de terminada la síntesis para obtener una mezcla homogénea.

Considerando una reacción completa del ácido fórmico para formar iones formiato en una concentración en exceso de 2-hidroxi etilamina, se determinan las fracciones molares resultantes para el sistema líquido iónico + 2-hidroxi etilamina en exceso, considerando la pureza de los precursores para su determinación (Fig.2.3).

$V_{FA} = 17.48 \text{ mL}$	$V_{ETA} = 82.52 \text{ mL}$
$n_{FA} = 0.4511 \text{ mol}$	$n_{ETA} = 1.3536 \text{ mol}$
$X_{FA} = 0.25$	$X_{ETA} = 0.75$

Fig.2.2. Representación de la determinación de los volúmenes para la síntesis de la mezcla ácido fórmico + 2-hidroxi etilamina para la obtención del sistema {[2-HEAF] + [ETA]}.

$n_{[2-HEAF]} = 0.4511 \text{ mol}$	$n_{ETA} = 0.9025 \text{ mol}$
$X_{[2-HEAF]} = 0.33$	$X_{ETA} = 0.67$

Fig.2.3. Determinación de las fracciones molares de trabajo (independiente de los volúmenes iniciales) para el sistema {[2-HEAF] + [ETA]}.

El sistema {[2-HEAF] + [ETA]} se encuentra integrado por una fracción de 0.33 de líquido iónico y una fracción de 0.67 de 2-hidroxi etilamina.

2.2.2 Síntesis del sistema {[2-HEAF] + [FA]}.

Se determinan los volúmenes para obtener la mezcla ácido fórmico en exceso + 2-hidroxi etilamina que se encuentran en una concentración en fracción molar de $X=0.9$ y $X=0.1$, respectivamente (Fig.2.4).

Considerando una reacción completa entre el ácido fórmico y la 2-hidroxi etilamina se determinan las fracciones molares resultantes para el sistema líquido iónico + ácido fórmico en exceso (Fig.2.5).

$V_{FA} = 85.12 \text{ mL}$	$V_{ETA} = 14.88 \text{ mL}$
$n_{FA} = 2.1969 \text{ mol}$	$n_{ETA} = 0.2441 \text{ mol}$
$X_{FA} = 0.90$	$X_{ETA} = 0.10$

Fig.2.4. Ejemplo de la determinación de los volúmenes para la síntesis de la mezcla ácido fórmico + 2-hidroxi etilamina para la obtención del sistema {[2-HEAF] + [ETA]}.

$n_{[2-HEAF]} = 0.2441 \text{ mol}$	$n_{FA} = 1.9528 \text{ mol}$
$X_{[2-HEAF]} = 0.110$	$X_{FA} = 0.890$

Fig.2.5. Determinación de las fracciones molares de trabajo (independiente de los volúmenes iniciales) para el sistema {[2-HEAF] + [FA]}.

El sistema {[2-HEAF] + [FA]} se encuentra integrado por una fracción de 0.11 de líquido iónico y una fracción de 0.89 de ácido fórmico. La síntesis es llevada a cabo de igual manera que la síntesis de la mezcla ácido fórmico + 2-hidroxi etilamina en exceso.

2.2.3 Síntesis de las mezclas líquido iónico + precursores + agua.

Una vez realizadas las síntesis tanto del líquido iónico {[2-HEAF]}, como de los sistemas {[2-HEAF] + [ETA]}, [2-HEAF] + [FA]}, y haber dejado 2 horas de agitación, se almacenan por 12 horas; después de este lapso de tiempo, se toma una cantidad conocida del sistema a estudiar, se introduce en la celda de trabajo, saturado previamente con nitrógeno, se mantiene una temperatura controlada de 25°C. Para las adiciones de agua, se controlan las cantidades de agua de tal forma que la fracción molar de alguno de los sistemas estudiados se vea modificada en $x=0.05$ con cada adición de agua, se mantiene una atmósfera inerte durante la duración de todas las adiciones.

2.3 Verificación de la estequiometría de la reacción de neutralización ácido-base para la formación del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio.

Diversos autores [53] comentan que las propiedades de acidez encontrada en algunos líquidos iónicos próticos son producto del ácido residual procedente de la síntesis, por lo cual no se les puede definir como ácidos de Brønsted.

Es preciso determinar la pureza del líquido iónico no solo por RMN sino también por otro tipo de técnicas más precisas. Se debe de identificar el punto de equilibrio de la reacción de neutralización del líquido iónico ya que, el grado de ionización depende de los valores de pka de los precursores. No existe metodología propuesta para determinar el grado de ionización en medios no acuosos. Se toma como referencia el método propuesto por Fischer y Byé [54], donde se emplea dependiendo el pH inicial, un ácido o base para neutralizar la solución, y se determina el punto de equivalencia.

Es preparada una solución de 5×10^{-2} M de líquido iónico en agua para un volumen de 20 mL, se realiza la medición de pH el cual resulta en un valor de 9.43; lo cual indica que se tiene un exceso de 2-hidroxi etilamina proveniente de la síntesis del líquido iónico, de acuerdo el método propuesto por Fischer y Byé se emplea algún ácido para cuantificar el exceso, en este caso se emplea ácido clorhídrico, el cual para poder identificar el exceso fue necesario realizar mediciones a diferentes concentraciones de ácido, siendo posible determinar el exceso a una concentración de 1×10^{-2} M de ácido en agua.

Se realizan mediciones del pH en la solución de 5×10^{-2} M de líquido iónico en agua empleando diferentes cantidades de HCl 10^{-2} M, se trazan líneas de tendencia donde se determina el punto de equivalencia que generalmente depende de los pkas de los precursores, para éste caso se obtuvo un punto de equivalencia en un pH de 7. A partir del punto de equivalencia se determina la cantidad en exceso mediante el volumen de HCl empleado para neutralizar la solución (Fig.2.6).

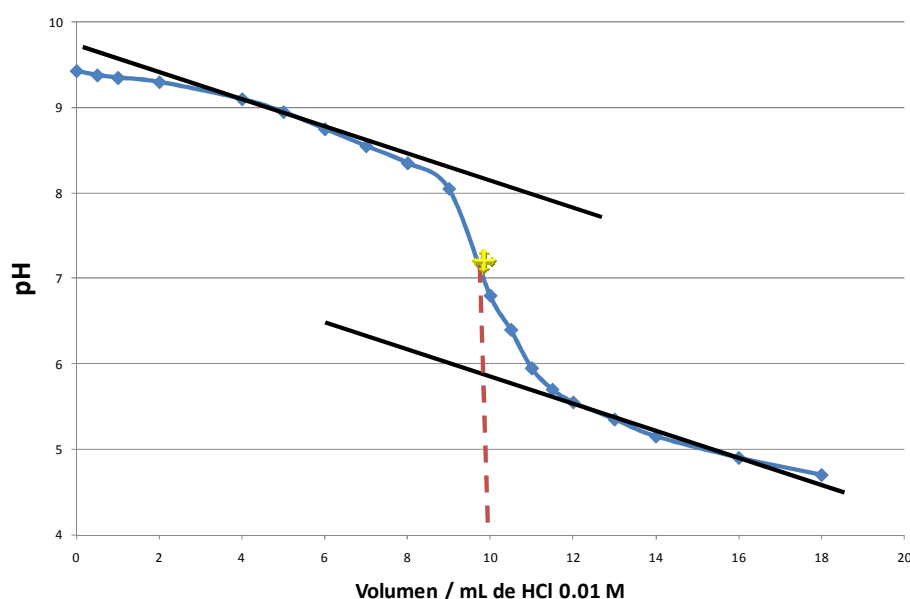
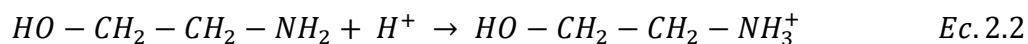


Fig.2.6. Cuantificación de la 2-hidroxi etilamina en exceso en el líquido iónico mediante una curva de valoración potenciométrica, empleando HCl para neutralizar el sistema.

La valoración potenciométrica descrita en la figura 2.6, puede ser interpretada como la reacción de la 2-hidroxi etilamina (ETA) y los protones del ácido clorhídrico (Ec.2.2).



El exceso de ETA puede ser determinado mediante la concentración consumida de ácido para neutralizar el sistema (Ec.2.3).

$$C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$C_B = \frac{10^{-2} \text{ mol } L^{-1} * 10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1} \quad \text{Ec. 2.4}$$

El exceso de 2-hidroxi etilamina es de $5 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$ (Ec.2.4), el cual representa aproximadamente el 1% del sistema (en concentración molar). Se realizan adiciones de ácido fórmico hasta obtener un pH neutro.

La presencia del 1% de exceso de 2-hidroxi etilamina no es representativa en el efecto de la modificación de propiedades fisicoquímicas y electroquímicas, así como no es posible su detección empleando técnicas como ^1H RMN o ^{13}C RMN; sin embargo, esta concentración se vuelve representativa cuando se desean conocer parámetros

como las constantes de acidez y productos de autoprotólisis, donde la presencia mínima de excesos interfiere con la obtención de este tipo de parámetros.

2.4 Estabilidad térmica

Se empleó calorimetría diferencial de barrido, a diferentes ventanas de temperatura y a diferentes velocidades de barrido, con el fin de determinar los fenómenos que ocurren en el líquido iónico. En un primer experimento se analizó una ventana que comprende desde los -100°C hasta 140°C , con una velocidad de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, donde fue posible observar un pico endotérmico a una temperatura aproximada de 120°C (Fig.2.7) atribuible al fenómeno previo a la descomposición del líquido iónico. De referencia [84] se conoce que la descomposición comienza a una temperatura de 150°C .

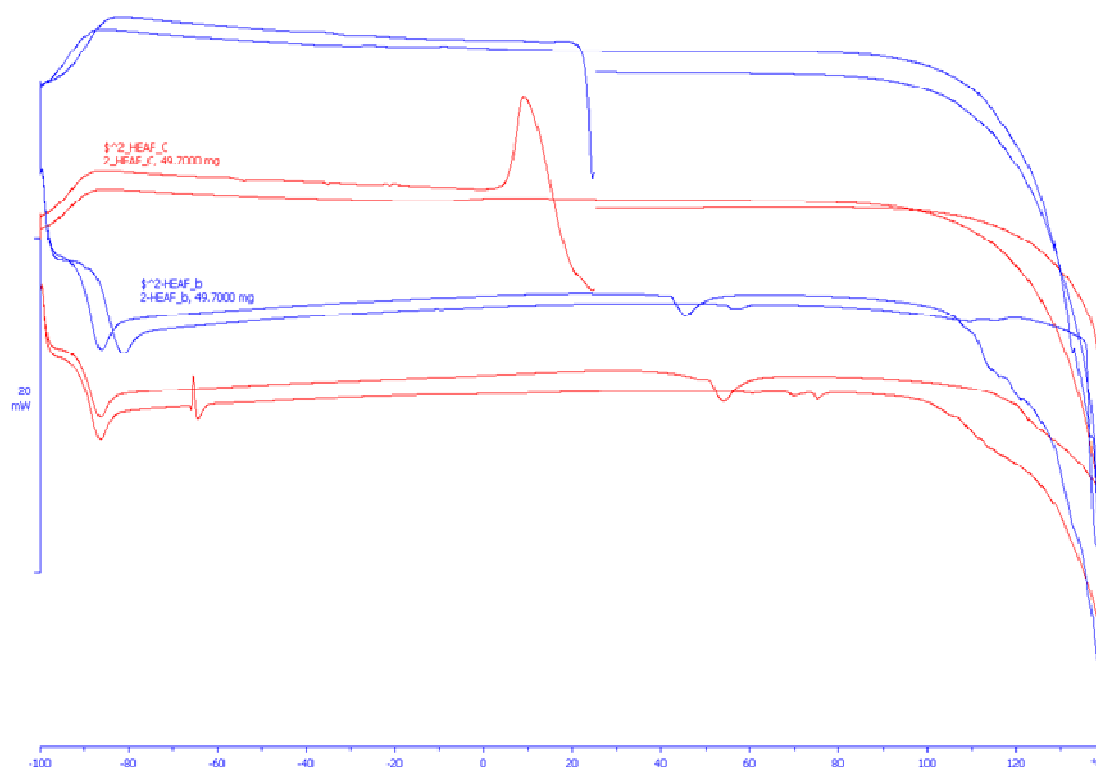


Fig.2.7. Termograma del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio realizado en una ventana de temperatura de -100°C a 140°C , a dos diferentes tiempos $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (línea roja) y a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (línea azul).

Se trabajó desde una temperatura mínima de -150°C hasta una temperatura máxima de 110°C , con la finalidad de no tener pérdida de materia por la descomposición del líquido iónico, el experimento se llevo a cabo a una velocidad de barrido de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Fig.2.8).

De la figura 2.8 se puede observar a una temperatura de -80°C un fenómeno que puede ser atribuido a una fase de transición vítrea en el líquido iónico, sin embargo no se observó ningún pico exotérmico ligado a la cristalización del líquido iónico. Debido a las limitaciones del equipo, no es posible explorar temperaturas inferiores a -150°C , es posible concluir que la cristalización del líquido iónico ocurre a temperaturas inferiores a -150°C .

En la tabla 3 se resumen la estabilidad térmica o rango en estado líquido encontrado para el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio.

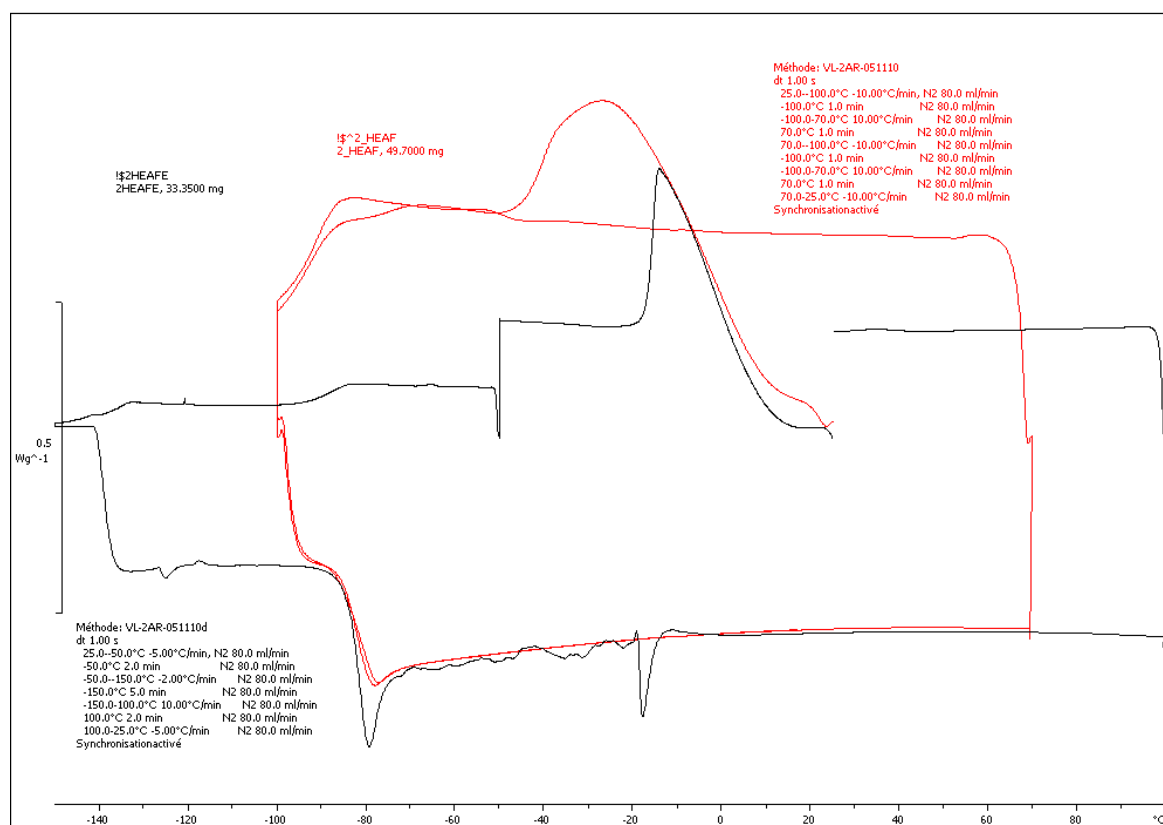
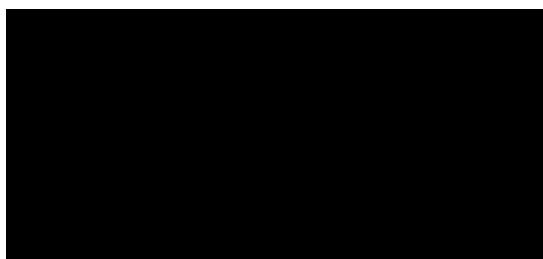


Fig.2.8. Termograma del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio realizados en una ventana de temperatura de -150°C a 110°C (línea negra) y en una ventana de -80°C a 70°C (línea roja).

Tabla 3. Estabilidad térmica del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio



2.5 Caracterización

En la sección 2.1 se ha presentado la metodología propuesta para llevar a cabo la síntesis del líquido iónico, mediante la metodología propuesta por Fischer y Byé [54] fue posible sintetizar un líquido iónico “puro” donde no se detecta la presencia de los precursores en exceso. Para validar la obtención del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio a partir de la metodología propuesta es preciso determinar su estructura química, por lo cual se ha decidido emplear resonancia magnética nuclear (RMN).

La técnica de RMN es una herramienta útil para determinar las estructuras de compuestos, sin embargo, es poco práctica para la determinación de impurezas cuando éstas se encuentran a bajas concentraciones en el sistema (<1% en relación molar).

2.5.1 Composición química del [2-HEAF] vía RMN.

Se obtienen los espectros de ^1H RMN para el ácido fórmico, 2-hidroxi etilamina y formiato de 2-hidroxi etilamonio (Fig.2.9 a, b y c, respectivamente); además se obtienen sus espectros de ^{13}C RMN (Fig. 2.10 a, b y c, respectivamente). Se resumen las señales para estos materiales en las tablas 4 y 5 (^1H y ^{13}C RMN, respectivamente).

Los espectros de RMN fueron obtenidos con un equipo de RMN modelo Bruker-spectroscopin avance 400 MHz Ultrashield. Se emplea agua deuterada como referencia en un compartimiento separado al de las muestras para evitar contacto directo.

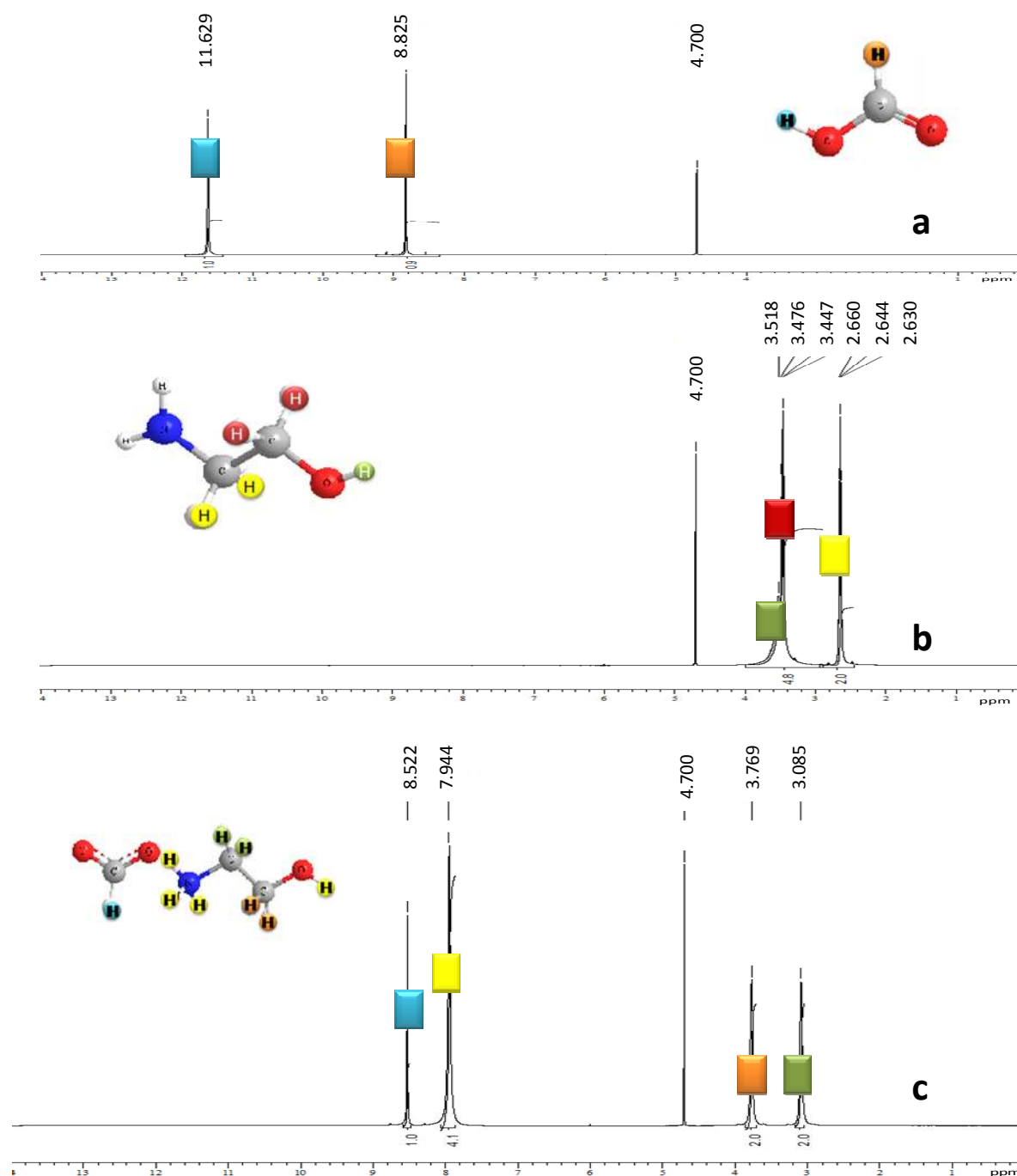


Fig.2.9. Espectros ^1H RMN de a) ácido fórmico, b) 2-hidroxi etilamina y c) formiato de 2-hidroxi etilamonio.

Se comparan las señales en ^1H y ^{13}C RMN del líquido iónico puro con las señales encontradas en literatura (tabla 4 y 5), donde se reportan las señales de los iones en medio acuoso con un pH de 7, empleando DSS como referencia, con un equipo de resonancia Bruker a una frecuencia de 400 MHz (para el ión formiato) y de 600 MHz

(para el ión amonio) [55]. Las señales tanto para el anión como para el catión presentan diferencias no significativas que pueden ser atribuidas al empleo de diferentes referencias internas. Se puede concluir que, con la síntesis propuesta en el presente trabajo, es posible obtener el líquido iónico prótico formiato de 2-hidroxi etilamonio.

Tabla 4. Señales características (en ppm) obtenidas mediante ^1H RMN del ácido fórmico (FA), 2-hidroxi etilamina (ETA) y del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio (2-HEAF).

Material	H-C (FA)	H-O (FA)	2H-C ₁ (ETA)	2H-C ₂ (ETA)	H-OC ₂ (ETA)	2HNC ₁ (ETA)	3H ⁺ NC ₁
FA	8.825	11.629	-	-	-	-	-
ETA	-	-	2.660	3.476	3.518	3.476	-
2-HEAF	8.522	-	3.085	3.769	7.944	-	7.944
F ⁻ [55]	8.44	-	-	-	-	-	-
ETA ⁺ [55]	-	-	3.13	3.81	-	-	-

Tabla 5. Señales características (en ppm) obtenidas mediante ^{13}C RMN del ácido fórmico (FA), 2-hidroxi etilamina (ETA) y del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio (2-HEAF).

Material	C (FA)	C ₂ (ETA)	C ₁ (ETA)
FA	169.858	-	-
ETA	-	65.767	47.030
2-HEAF	172.563	61.042	44.420
F ⁻ [55]	171.898	-	-
ETA ⁺ [55]	-	60.489	44.189

En el espectro del líquido iónico (Fig. 2.9c y 2.10c) se observa que el cambio en la naturaleza del ácido fórmico a formiato no afecta la señal del protón ligado al carbono, ya que la señal se desplaza de δ 8.825 a 8.522 ppm.

Para el caso de la modificación en la naturaleza de la 2-hidroxi etilamina a 2-hidroxi etilamonio se aprecia de la tabla 4 que, los protones de la amina y del hidroxilo que aparecían en la señal del carbono 1 ya no son marcados en dicha señal.

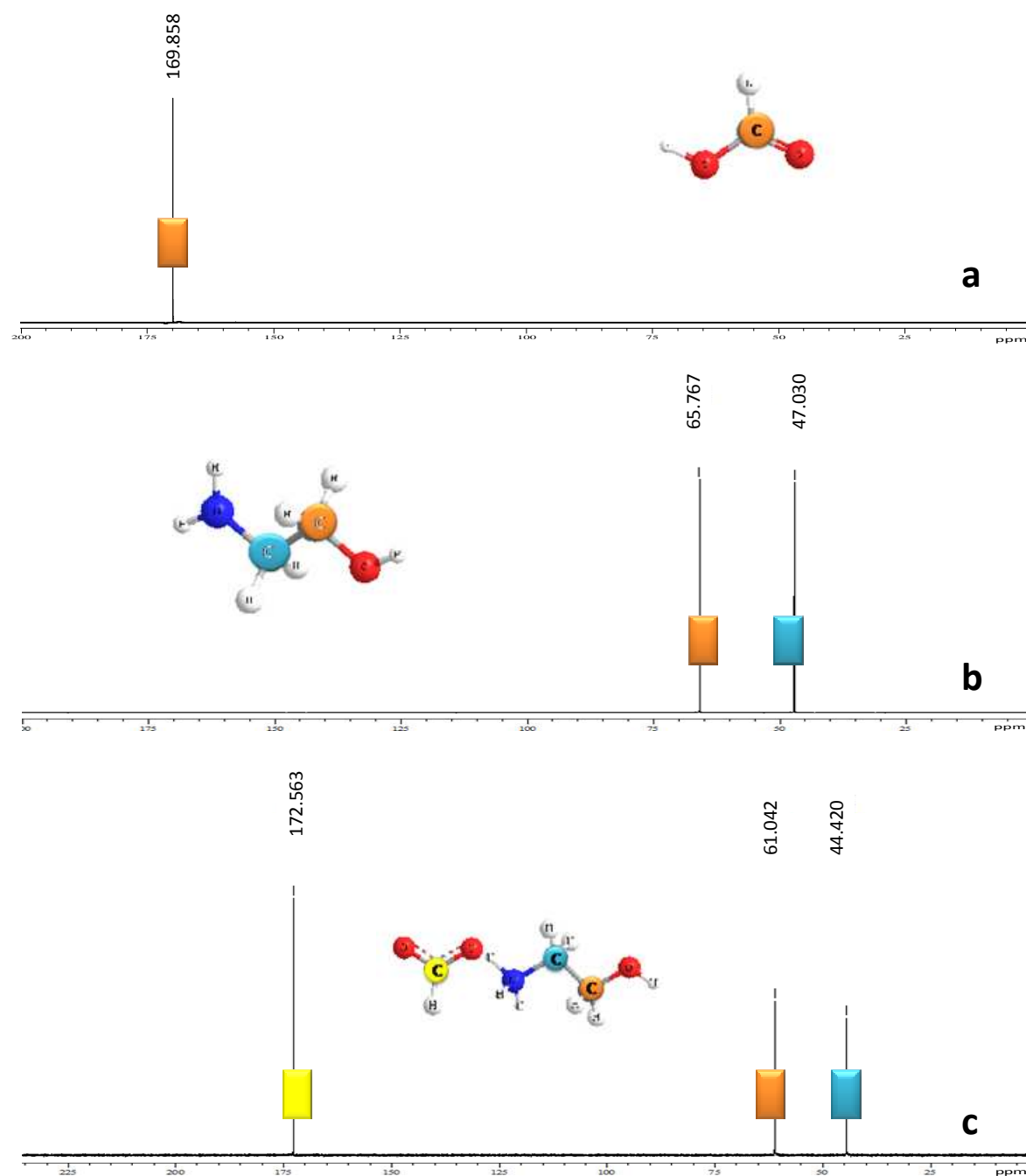


Fig.2.10. Espectros ^{13}C RMN de a) ácido fórmico, b) 2-hidroxi etilamina y c) formiato de 2-hidroxi etilamonio.

Los protones de la amina, el protón del grupo hidroxilo asociado a la etanolamina y el protón lábil del ácido fórmico se aprecian a una señal de δ 7.944ppm, donde la integración (apéndice C1) demuestra la existencia de 4 protones en esa señal, 3 del ión amonio y 1 protón correspondiente al hidroxilo del grupo etilo. Se puede observar

que el protón lábil del ácido fórmico se ve desplazado de δ 11.63 ppm a 7.944 ppm, donde esta nueva señal es atribuida a la formación del líquido iónico.

De acuerdo a la literatura la resonancia magnética nuclear puede detectar impurezas con concentraciones mayores al 1% [56]. Es posible concluir que, mediante RMN, para los sistemas bajo estudio, no se han detectado impurezas o que estas son menores al 1% en relación a las concentraciones molares. Con referencia al líquido iónico puro, es posible que no se observen precursores en exceso debido a la neutralización realizada posterior a la identificación del exceso del 1% mol de 2-hidroxi etilamina en el líquido iónico (tema 2.3).

2.6 Estabilidad química.

El líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio es teóricamente estable tanto al agua como al aire, no es posible la reacción del agua por ejemplo con alguno de los componentes del líquido iónico, pero, dentro de la literatura se ha encontrado que algunos líquidos iónicos basados en aminas son sensibles a la luz y al aire [82]; también se ha mencionado sobre la coloración del líquido iónico debido a la oxidación del grupo amino que entra en contacto con algún oxidante presente en el aire. Es por ello que se realiza una serie de experimentos para identificar vía resonancia magnética nuclear (RMN) el efecto que tienen los precursores y el agua en el líquido iónico puro.

2.6.1 Efecto del agua en el sistema {[2-HEAF] + [agua]} vía RMN.

Se realizó ^1H y ^{13}C RMN al sistema {[2-HEAF] + [agua]}, variando la composición de agua (empleando primeramente agua deuterada como estándar) con la finalidad de determinar el efecto del agua en la estructura del sistema bajo estudio. Los espectros se muestran en el Apéndice C.

Se puede observar de los espectros de ^{13}C RMN (C7 a C12) que no existe efectivamente una reacción secundaria por la adición de agua a ninguna concentración trabajada. De los espectros de ^1H RMN (C1 a C6) se pueden hacer diversas observaciones y conclusiones que se mencionan a continuación.

Se estudiaron los efectos empleando las siguientes concentraciones en fracción molar de agua deuterada adicionada: 0, 0.1, 0.20, 0.30, 0.5 y 0.7, (Apéndice C1 a C6 para los espectros ^1H RMN y Apéndice C7 a C12 para los espectros ^{13}C RMN, respectivamente). Con el incremento de agua en el sistema, es posible observar mediante los espectros de ^1H RMN que la resolución de las señales de los carbonos CH₂-CH₂ se va mejorando, es decir las señales anchas comienzan a observarse como señales bien definidas debido a la disminución de la viscosidad del medio, como también de la disminución de la concentración del líquido iónico. Se puede concluir que la alta viscosidad del líquido iónico afecta la resolución de los picos característicos de su estructura.

Se observa también mediante ^1H RMN que la señal característica de los protones del ión amonio ubicados en δ 7.94375 ppm, se van desplazando con la adición de agua tendiendo a moverse hacia la señal del agua ubicada a δ 4.7 ppm. Se grafican los cambios en ésta señal en función del agua adicionada (Fig.2.11), con la finalidad de obtener una ecuación que permita predecir los picos característicos de los protones del ión amonio de acuerdo al contenido de agua, así como también el determinar el efecto del agua en las señales, que para éste caso se observa que la viscosidad del medio produce dos comportamientos diferentes.

Los desplazamientos observados en la figura 3.60 pueden atribuirse al efecto de la solvatación del agua ya que ocurre la formación de puentes de *hidrógeno* entre los protones lábiles y el agua; debido a que se empleó agua deuterada, no es posible determinar de estos espectros el número de moléculas de agua ligadas al líquido iónico. Además es posible observar dos comportamientos en los desplazamientos de las señales de los protones del ión amonio, atribuidos al efecto de la viscosidad del medio (zonas “rica en LI” y “rica en agua”, la primera hasta una fracción molar de de 0.5 de agua adicionada, mientras que la segunda zona es identificada a concentraciones más altas).

Se realizó la adición de agua al sistema (Apéndice C.13 y C14), empleando la concentración mayor de agua deuterada como referencia ($x=0.7$), mediante la integración del espectro (Apéndice C.14) de ^1H RMN, es posible concluir que para una fracción molar de 0.70 de agua adicionada por cada par iónico existen dos moléculas de agua enlazadas vía puente de *hidrógeno* con el grupo hidroxilo o ambos.

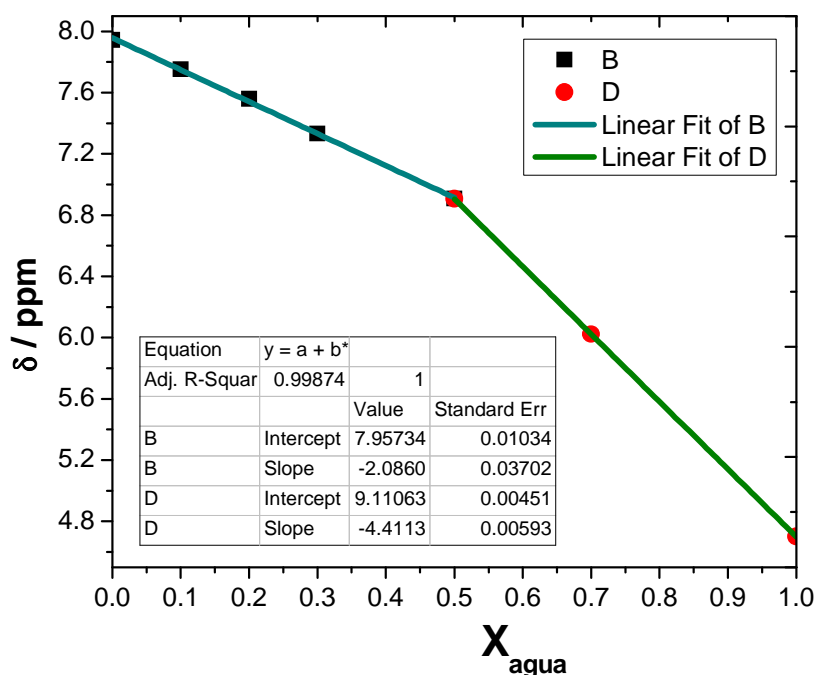


Fig.2.11. Gráfico de la señal característica de los protones del grupo amonio del catión 2-hidroxi etilamonio en función del agua adicionada al sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

2.6.2 Efecto de los precursores en exceso en el [2-HEAF] vía RMN.

En el presente trabajo se han analizado vía fisicoquímica y electroquímicamente los efectos de la adición de los precursores en exceso al líquido iónico, en la presente sección se determinan los efectos en la composición y estructura del líquido iónico. Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN de los sistemas {[2-HEAF] + [ETA]} y {[2-HEAF] + [FA]} se presentan en el apéndice C.

Para poder determinar los efectos de los precursores en exceso en el líquido iónico, es necesario referenciar a los precursores puros es por ello que se presentan en el apéndice C los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN (C15 y C16 para la 2-hidroxi etilamina pura, C17 y C18 para el ácido fórmico puro).

Para el sistema {[2-HEAF] + [ETA]} (apéndice C19 para ^1H RMN y C20 para ^{13}C RMN) tenemos que mediante ^{13}C RMN se puede observar que no existe una modificación en las señales de la 2-hidroxi etilamina por efecto de la adición del líquido iónico.

Se resumen las señales características para los diferentes sistemas bajo estudio en las tablas 6 y 7 para el ^1H RMN y ^{13}C RMN. Donde FA es el ácido fórmico, ETA la 2-hidroxi etilamina y 2-HEAF es el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio. X representa la fracción de agua deuterada adicionada al sistema.

Tabla 6. Resultados generales de los espectros ^1H RMN para los diferentes sistemas bajo estudio.

Sistema	H-C (FA)	H-O (FA)	2H-C ₁ (ETA)	2H-C ₂ (ETA)	H-OC ₂ (ETA)	2HN-C ₁ (ETA)	3H ⁺ NC ₁ (ETA)
FA	8.825	11.629	-	-	-	-	-
ETA	-	-	2.660	3.476	3.518	3.476	-
[2-HEAF] X=0	8.522	-	3.085	3.769	7.944	-	7.994
[2-HEAF] + [ETA]	8.503	-	2.739- 2.711	3.545- 3.530	5.098	-	5.098
[2-HEAF] + [FA]	8.682	11.405	3.768- 3.728	4.381- 4.355	7.759	-	7.759
[2-HEAF] X=0.1	8.515	-	3.083	3.769	7.751	-	7.751
[2-HEAF] X=0.2	8.503	-	3.088- 3.062	3.773- 3.747	7.559	-	7.559
[2-HEAF] X=0.3	8.489	-	3.081- 3.055	3.766- 3.739	7.332	-	7.332
[2-HEAF] X=0.5	8.460	-	3.065- 3.039	3.750- 3.724	6.906	-	6.906
[2-HEAF] X=0.7	8.396	-	3.031- 3.004	3.715- 3.689	6.021	-	6.021

Por medio de ^1H RMN para la 2-hidroxi etilamina pura es posible observar el protón lábil del grupo amino a δ 3.519 ppm, ésta señal se desplaza con la adición de líquido iónico, es por ello que se plantea lo siguiente:

En el espectro ^1H RMN del sistema en exceso de 2-hidroxi etilamina, se observa que a δ 3.516-3.545 ppm y a δ 2.71-2.739 ppm se ubican los protones de los carbonos tanto de la amina como del ión amonio produciendo una señal bien definida, lo cual es un indicativo de que el intercambio protónico para la formación del líquido iónico es muy rápido, y en éste caso el equilibrio tiende a la amina debido a que se encuentra en mayor concentración, ésto se puede corroborar con el pico característico de los protones de la amina y del amonio, ya que cuando se tiene el ión amonio en el líquido iónico puro la señal se ubica en δ 7.944 ppm, y con la adición del exceso de la amina la señal se desplaza a δ 5.098 ppm tendiendo a la señal de la amina (δ 3.519 ppm).

Tabla 7. Resultados generales de los espectros ^{13}C RMN para los diferentes sistemas bajo estudio.

Sistema	C (FA)	C ₂ (ETA)	C ₁ (ETA)
FA	169.858	-	-
ETA	-	65.767	47.030
[2-HEAF] X=0	172.563	61.042	44.420
[2-HEAF] + [ETA]	171.580	64.462	46.006
[2-HEAF] + [FA]	169.940	61.301	45.391
[2-HEAF] X=0.1	-	-	-
[2-HEAF] X=0.2	172.618	61.013	44.397
[2-HEAF] X=0.3	172.723	60.943	44.338
[2-HEAF] X=0.5	173.187	60.733	44.186
[2-HEAF] X=0.7	172.578	61.057	44.427

Para corroborar que el agua se encuentra formando puentes de hidrógeno preferentemente con el grupo amino se realizó la adición de agua a los precursores (C21 y C22 para el ácido fórmico y C23 y C24 para la 2-hidroxi etilamina) a una fracción molar de 0.7 de agua para ambos casos, con la finalidad de seguir un patrón comparable. Para el caso del ácido fórmico, se observa que el grupo hidroxilo se enlaza con dos moléculas de agua aproximadamente, mientras que en el caso del

espectro ^1H RMN para la adición de agua en la 2-hidroxi etilamina no fue posible la obtención del número de moléculas de agua debido a un error experimental.

En el apéndice C17 y C18 se muestran los espectros ^1H RMN y ^{13}C RMN del ácido fórmico puro, respectivamente. En el espectro de ^1H RMN se observan los dos protones del ácido, en ^{13}C RMN se observa el pico del carbono así como sus bandas satélites.

Del espectro de ^{13}C RMN (C26) se identificaron los siguientes picos: δ 169.953 ppm que corresponde al carbono del ácido fórmico (del espectro C18 para el ácido fórmico puro el carbono se ubica en δ 169.857 ppm), a δ 165.958 ppm aparece otra señal la cual se menciona posteriormente, a δ 63.5 ppm aparece otro carbono, a δ 61.298 ppm y a δ 45.388 ppm aparecen las señales del C_2 y C_1 del 2-hidroxi etilamonio (del espectro C2 del líquido iónico puro se tiene que las señales del C_2 y C_1 se ubican a δ 61.747 y 44.66 ppm, respectivamente), los pequeños desplazamientos de las señales pueden adjudicarse a la variación del pH del sistema. Además aparecen otros dos picos a δ 63.5 y 42.67 ppm, en resumen se observaron 3 nuevos picos.

Se realizaron diferentes relaciones líquido iónico + exceso de ácido fórmico, debido a la posible formación de una amida: N-(2-hidroxi etil) formamida, ya que es formada al estar en presencia de compuesto con pK_a s muy bajos [57]. Se descarta la formación de subproductos como el formiato de 2-hidroxi etilamina ya que éste compuesto por ejemplo, requiere de temperaturas altas para su formación, y experimentalmente se mantuvo una temperatura de 0°C . Se determinó experimentalmente que a relaciones donde la fracción molar del ácido fórmico en la mezcla es mayor a 0.7 (^1H y ^{13}C RMN, C27 y C28, respectivamente) comienza a formarse la amida.

2.6.3 Efecto del H_2O_2 en el líquido iónico, vía NMR.

Se empleó un medio altamente oxidante: el peróxido de hidrógeno, para determinar si era posible observar la oxidación del catión ya que el grupo amino es fácilmente oxidable en presencia de peróxido de hidrógeno [83], éste fenómeno se aprecia debido a un cambio en la coloración del compuesto.

El peróxido de hidrógeno se adicionó hasta tener una fracción molar de 0.7 peróxido de hidrógeno 0.3 de líquido iónico, después de 3 horas de haber efectuado la adición se procedió a analizar ésta mezcla mediante RMN (C29 y C30 para ^1H RMN y ^{13}C RMN, respectivamente) para determinar los efectos del peróxido en el líquido iónico, además se volvió a analizar la mezcla después de 20 días de exposición (C31 y C32 para ^1H RMN y ^{13}C RMN, respectivamente), para determinar el efecto a largo plazo del peróxido en el líquido iónico. No se observaron cambios en la coloración del líquido iónico.

Se realizó la comparación entre los espectros del líquido iónico puro (C1 y C2) y los espectros para un período de exposición de 3 horas, observándose en ^{13}C RMN únicamente un pequeño desplazamiento en las señales características (de δ 172.434 ppm, 61.747 ppm y 44.66 ppm se desplazan a δ 172.815 ppm, 60.918 ppm y 44.397 ppm) posiblemente debido a la disminución de la viscosidad por efecto de la adición del peróxido de hidrógeno. En el espectro de ^1H RMN se observó nuevamente el desplazamiento de las señales, la integración no revela ningún nuevo protón en la estructura.

En el espectro de ^{13}C RMN (C32) para un período de exposición de 20 días, es posible observar 3 nuevos picos cuyas señales son bajas como para determinar su origen. Se realizó un acercamiento al espectro para poder observarlos. Además, sólo se observa un desplazamiento en las señales del líquido iónico debido a la probable descomposición del peróxido a agua, produciendo un efecto de dilución en el sistema.

Es posible concluir que el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio, es estable no sólo al aire y al agua, sino también a fuertes oxidantes como el peróxido de hidrógeno.

2.7 Determinación de propiedades.

Propiedades fisicoquímicas.

Las mediciones de las propiedades presentadas en el presente trabajo fueron realizadas a una temperatura de $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Las mediciones de densidad se efectuaron empleando un densímetro de tubo vibracional Anton Paar DMA 35. Las mediciones de viscosidad mediante un viscosímetro Brookfield DV+II Pro, el cual cuenta con una celda enchaquetada para efectuar el control de la temperatura. La conductividad específica fue medida mediante un módulo de conductividad Metrohm 856, el cual cuenta con una celda de conductividad de cinco anillos. Los índices de refracción fueron determinados mediante el empleo de un refractómetro automático digital Atago RX-5000 α , el cual tiene un módulo de control de temperatura.

Propiedades electroquímicas.

Las mediciones del dominio de electroactividad, fueron llevadas a cabo empleando un potencióstato Gamry Pc4/300, mientras que los coeficientes de difusión del ferroceno, fueron adquiridos empleando un Potencióstato/Galvanostato BioLogic modular VSP.

Propiedades químicas.

La estabilidad química fue determinada mediante experimentos en RMN empleando un equipo de RMN Bruker-spectroscopin avance 400 MHz Ultrashield. Se empleó agua deuterada como referencia, en un compartimiento separado al de las muestras para evitar contacto directo. El rango en estado líquido, fue determinado mediante la medición del punto de descomposición y de transición vítrea empleando un módulo de análisis térmico Mettler-Toledo.

- CAPITULO 3 - RESULTADOS

~SECCIÓN I~

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

3.1 VISCOSIDAD DINÁMICA.

La viscosidad de los sistemas bajo estudio fue determinada a una temperatura de 25°C. Se muestran las viscosidades experimentales así como las viscosidades ideales (de acuerdo a la regla de aditividad para mezclas ideales) para los sistemas: {[2-HEAF] + [agua]}, {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, (Fig.3.1, 3.2 y 3.3, respectivamente).

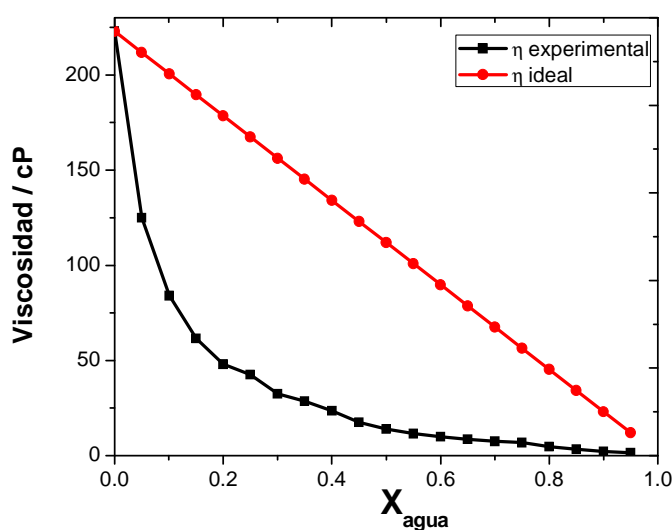


Fig.3.1. Comportamiento de la viscosidad dinámica experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + agua {[2-HEAF] + [agua]}.

La ecuación que describe el comportamiento ideal en la viscosidad para sistemas binarios se presenta a continuación (Ec.3.1); donde x_1 η_1 , representan la fracción molar y viscosidad dinámica del líquido iónico, respectivamente. Mientras que x_2 η_2 , representan la fracción molar y viscosidad dinámica del agua.

$$\eta^{id} = x_1\eta_1 + x_2\eta_2 \quad (\text{Ec.3.1})$$

Para sistemas ternarios, la ecuación que describe el comportamiento ideal en viscosidad (Ec.3.2), es semejante para sistemas binarios, únicamente se agrega x_3 y η_3 que representan la fracción molar y viscosidad de un tercer componente, el cual es, para este caso, ácido fórmico o bien 2-hidroxi etilamina.

$$\eta^{id} = x_1\eta_1 + x_2\eta_2 + x_3\eta_3 \quad (\text{Ec.3.2})$$

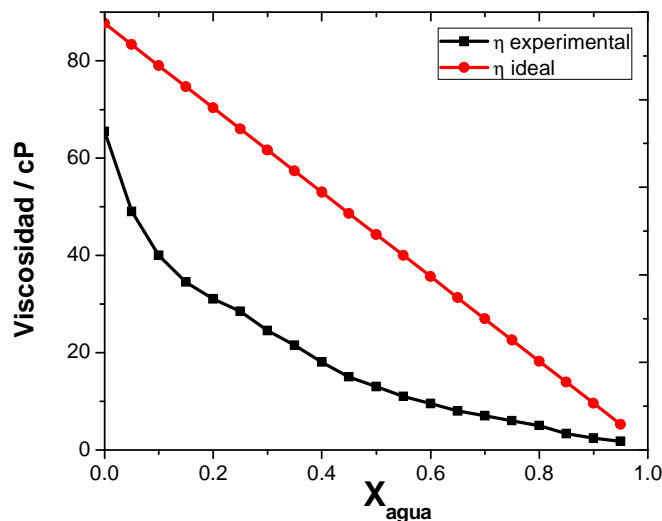


Fig.3.2. Comportamiento de la viscosidad experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + 2-hidroxi etilamina + agua {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}.

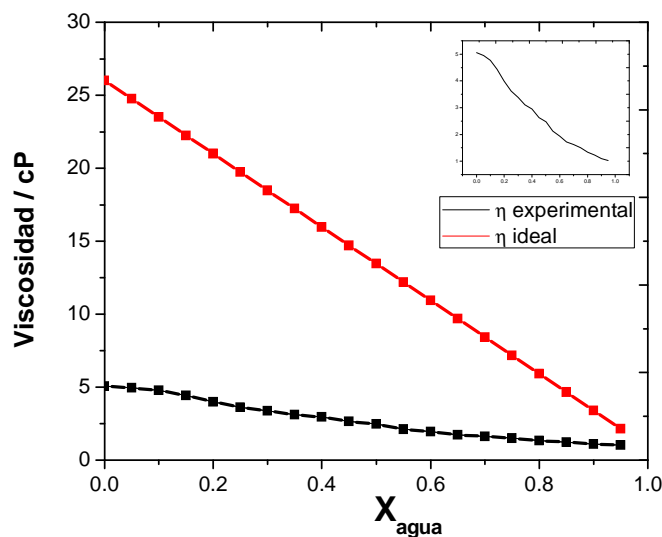


Fig.3.3. Comportamiento de la viscosidad experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + ácido fórmico + agua {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}. En la parte superior derecha se muestra un acercamiento al comportamiento experimental del sistema.

De las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se puede observar claramente que ningún sistema sigue el comportamiento ideal para el caso de las variaciones en viscosidad; esto es debido a que el modelo de idealidad utilizado no contempla ningún tipo de interacción o fenómeno que ocurra entre los componentes de la mezcla.

El comportamiento observado en la figura 3.1 puede ser interpretado desde el punto de vista del líquido iónico como un medio altamente estructurado formado por redes iónicas tipo “red cristalina”, lo que le confiere una alta viscosidad en referencia al agua. Kennedy et al [58] han reportado que PILs con cationes amonio (y con grupo hidroxilo en su cadena) presentan alto grado de agregación, cuya formación ocurre probablemente por puente de hidrógeno, más que por interacciones coulombicas. Desde esta perspectiva, el modelo de idealidad no puede ajustar el comportamiento experimental del sistema {[2-HEAF] + [agua]} debido al fenómeno de agregación que ocurre en el LI puro.

La disminución en la viscosidad del LI puro en la figura 3.1 es debida a que la adición del agua como cosolvente produce un efecto de “desestructuración” en el líquido iónico, es decir, una disminución en las energías de unión (de las redes iónicas) por el fenómeno de solvatación del agua, el cual va rompiendo las redes o agregados iónicos; con el incremento de la concentración de agua se pasa de un medio acuoso altamente estructurado, a un medio acuoso con alta concentración de sal con un alto nivel de desagregación.

En las figuras 3.2 y 3.3 se presentan los comportamientos en viscosidad para los sistemas {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} y {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, respectivamente. Con la adición únicamente de los precursores se reduce la viscosidad del LI puro de 223 cP, a 65.5 cP con la adición de ETA, y 5.06 cP con la adición de FA. De igual manera que para el caso anterior, la 2-hidroxi etilamina (ETA) y el ácido fórmico (FA), actúan como solventes que desestructuran el LI puro, reduciendo su viscosidad. Con la adición de agua en estos sistemas, se disminuye la viscosidad a valores menores, debido al efecto de dilución del agua.

Se determinan las desviaciones entre los datos experimentales e ideales (Fig.3.4) mediante la ecuación 3.3. Para las desviaciones en viscosidad, se tiene que η es la

viscosidad de la mezcla, x_i y n_i son la fracción molar y viscosidad dinámica del líquido iónico puro.

$$\Delta\eta = \eta - \sum_i^N x_i \eta_i \quad (\text{Ec. 3.3})$$

De la figura 3.4 se puede observar que las desviaciones entre las viscosidades experimentales e ideales son negativas en todo el rango de concentraciones evaluadas, lo cual significa que en el sistema están ocurriendo diversas interacciones con la adición de agua. De la figura 3.4 se observa que para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, estas desviaciones son máximas entre las fracciones molares 0.1 a 0.5, ya que se pueden encontrar variaciones mayores a 100 cP entre los datos experimentales e ideales.

En el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} desde el punto de $X=0$, ya con el hecho de tener líquido iónico y 2-hidroxi etilamina, la ecuación de idealidad nos indica un valor mayor para esta mezcla. Para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} desde el inicio cuando se tiene únicamente el líquido iónico y el ácido fórmico, el método de idealidad nos da un valor mayor que el experimental, y sucede también que las variaciones en viscosidad ideal y experimental siguen una tendencia semi-lineal.

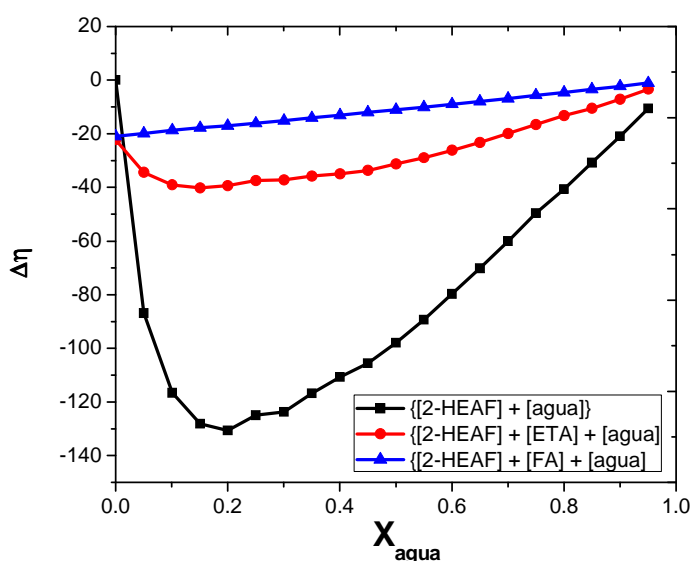


Fig.3.4. Desviaciones entre la viscosidad experimental e ideal ($\Delta\eta$), para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]}, {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

3.1.1 Modelos empíricos para predecir la viscosidad dinámica.

Se plantean dos modelos para predecir el comportamiento de la viscosidad en los diferentes sistemas trabajados, el primer modelo se lleva a cabo empleando una ecuación tipo Redlich-Kister (Ec.3.4), método de ajuste por medio del cual mediante la obtención de una ecuación polinomial de orden “n” se puede ajustar el comportamiento del sistema [59]; en el segundo modelo se emplea una ecuación propuesta por Seddon et al. [29], la cual es una variante de la ecuación de Arrhenius (Ec.3.5), que predice la viscosidad de una mezcla en función de la concentración del disolvente reactante y/o producto, independientemente de su polaridad. Se realiza la comparación de los métodos con el comportamiento experimental para los sistemas trabajados {[2-HEAF] + [agua]}, {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, (fig.3.5, 3.6 y 3.7, respectivamente).

$$\Delta Q_{ij} = x_i x_j \sum_{p=0}^M B_p (x_i - x_j)^p \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Para el ajuste, se tiene que ΔQ_{ij} , es toda aquella desviación en la propiedad, en este caso la viscosidad, x_i y x_j son las fracciones molares de los componentes de un sistema binario, B_p es el parámetro de ajuste, M es el grado de la expansión polinomial.

$$\eta = \eta_s e^{(-x_{cs}/a)} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde η_s es la viscosidad del líquido iónico puro, x_{cs} es la fracción molar del agua (co solvente) y a es una constante, que para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} tiene el valor de 0.1256 y una $r^2 = 0.96$, mientras que para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} tiene el valor de 0.2888 y una $r^2 = 0.98$, y para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} a tiene el valor de 0.66 y una $r^2 = 0.97$ (datos obtenidos mediante Datafit ®).

Analizando los comportamientos, se puede concluir que es posible predecir la viscosidad de los sistemas {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, {[2-HEAF] + [FA] + [Agua]}, de manera satisfactoria empleando ambos métodos, debido a que la desviación relativa total no es mayor al 2%.

Para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, la desviación relativa total es menor al 4% empleando el método de Redlich-Kister; la desviación relativa total es mayor al 10% para el método propuesto por Seddon et al. [29]. Se puede concluir que para éste sistema, el método tipo Redlich-Kister predice con mayor precisión las viscosidades, que el método propuesto por Seddon.

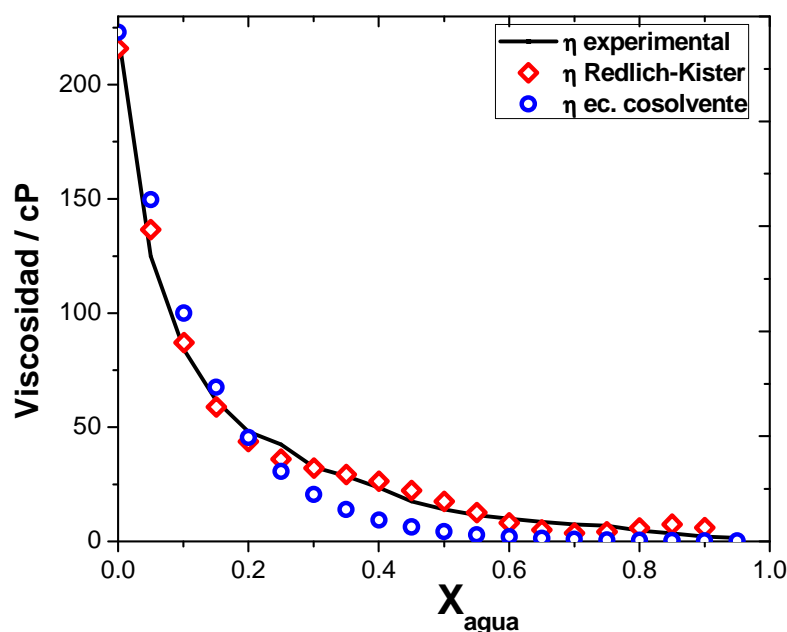


Fig.3.5. Ajuste de la viscosidad experimental del sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante el método de Redlich-Kister (rombo), y el método propuesto por Seddon (circulo).

Para los métodos empleados se determinaron los valores de ajuste así como el coeficiente de correlación (r^2), para el caso de la ecuación tipo Redlich-Kister se empleó un polinomio de orden 5 (Tabla 8), siendo éste el orden que mejor se ajustaba a los datos experimentales de viscosidad dinámica.

La ecuación de Redlich-Kister y la ecuación para cosolvente propuesta por Seddon, pueden ser empleadas para predecir el comportamiento en viscosidad de los sistemas bajo estudio, además estos métodos pueden ser empleados para determinar de manera cualitativa el contenido de agua presente en el líquido iónico mediante determinaciones de viscosidad o viceversa. se debe conocer el contenido inicial de

agua debido a que el agua modifica la viscosidad del medio, al conocer el valor, se realiza la corrección de los modelos.

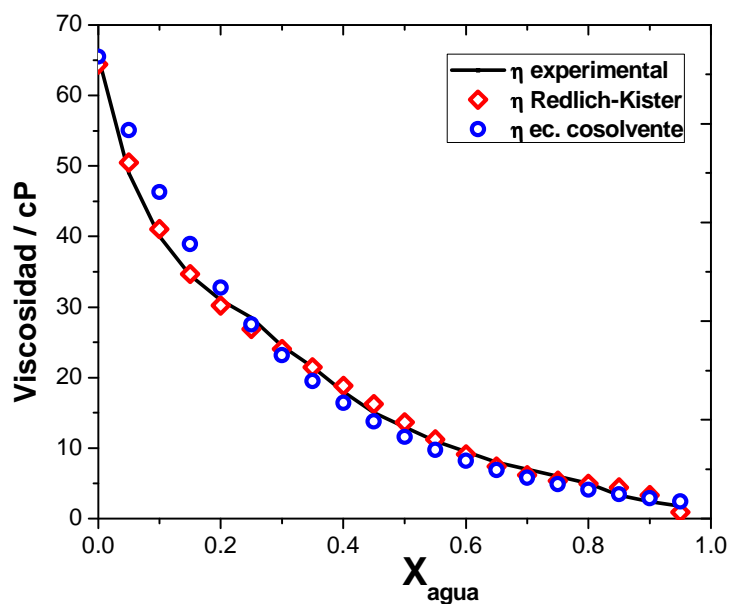


Fig. 3.6. Ajuste de la viscosidad experimental del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante el método de Redlich-Kister (rombo), y el método propuesto por Seddon (circulo).

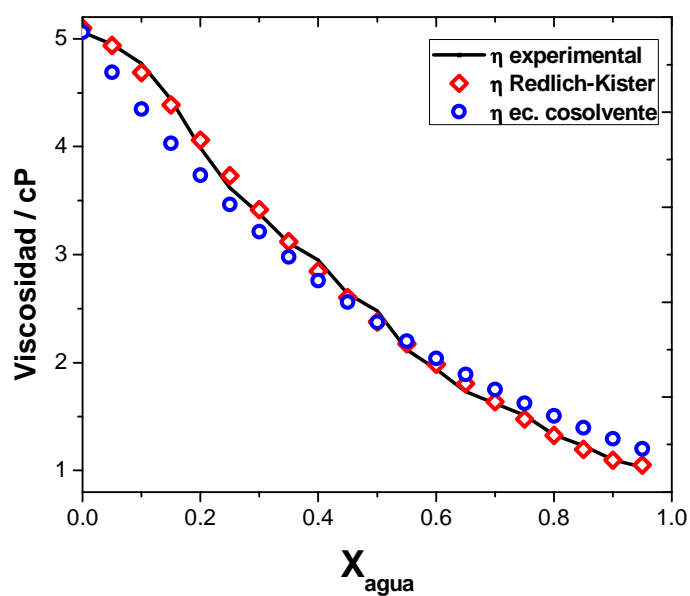


Fig. 3.7. Ajuste de la viscosidad experimental del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} mediante el método de Redlich-Kister (rombo), y el método propuesto por Seddon (circulo).

Tabla 8. Datos obtenidos para el método de predicción de viscosidad mediante una ecuación tipo Redlich-Kister, para los tres sistemas trabajados.

Sistema:	{[2-HEAF] + [agua]}	{[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}	{[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.
B_0	215.84617	64.37562	5.09764
B_1	-1952.85257	-333.85146	-2.01967
B_2	8256.15389	1247.35178	-27.01820
B_3	-17043.51398	-2660.15499	68.96113
B_4	16524.57525	2702.13905	-70.48781
B_5	-6023.44539	-1023.77949	26.54667
SD	4.55324	0.88636	0.05954
r^2	0.9928	0.9974	0.9981

3.1.2 Zonas características identificadas vía viscosidad.

Seddon et al. [29], también sugieren, mediante experimentos en densidad, que al adicionar agua al líquido iónico se forman regiones de comportamiento donde las propiedades del sistema se comportan como las del líquido iónico o como las del agua, Abraham et al. [60] de igual manera identifican regiones que siguen un patrón al adicionar agua, éstos las identifican en experimentos de viscosidad y conductividad en mezclas eutécticas de (Ag/Tl) NO₃ y agua. Las regiones que encontraron son las regiones “rica en líquido iónico” y “rica en agua”. Las cuales de acuerdo a Seddon y Abraham se ubican en diferente fracción molar de agua adicionada, dependiendo del líquido iónico con el que se trabaje.

Abraham [60] comenta que a concentraciones altas de líquido iónico, el “*agua se encuentra en un estado especial, ligado a la sal, con perturbaciones en el enlace de hidrógeno del agua e inclusive rompiéndolos, debido al fuerte campo electrostático de intensidad de interacciones iónicas*”. Mientras que a concentraciones menores de líquido iónico, el agua se llega a encontrar libre, no enlazado al líquido iónico, por lo que la estructura de la mezcla tiende progresivamente a la del agua pura.

La importancia de la identificación de la zona “rica en líquido iónico” y la zona “rica en agua” es debido a que con estas se puede hacer una explicación general de los fenómenos que se manifiestan a través de los comportamientos experimentales

encontrados para las diferentes propiedades medidas. Ries et al. [60] comentan que al graficar propiedades experimentales versus concentración molar es posible definir los comportamientos, tal cual si se realizaran vía fracción molar.

En la literatura ya mencionada [58, 59, 60] únicamente se observa éste tipo de comportamiento para el sistema líquido iónico + cosolvente. Existe la dificultad de ubicar las zonas en los sistemas ternarios, ya que el tercer componente es adicionado previamente a la adición de agua, y es por ello que ya ha ocurrido una modificación en las propiedades del líquido iónico debido al efecto de dilución del tercer componente, por lo que ya no se puede ubicar la “zona rica en líquido iónico” en éstos sistemas ternarios.

Se grafica la viscosidad dinámica versus concentración de agua adicionada en mol L^{-1} (fig.3.8) del sistema {[2-HEAF] + [agua]} ya que, al graficar en concentración molar se pueden apreciar mejor las zonas, que empleando la fracción molar por ejemplo. La viscosidad es la única propiedad que en función de la concentración molar permiten visualizar las zonas características del LI, ya que al graficar la conductividad, el índice de refracción y densidad se obtienen comportamientos lineares, por ejemplo (Fig.3.9 a, b y c, respectivamente).

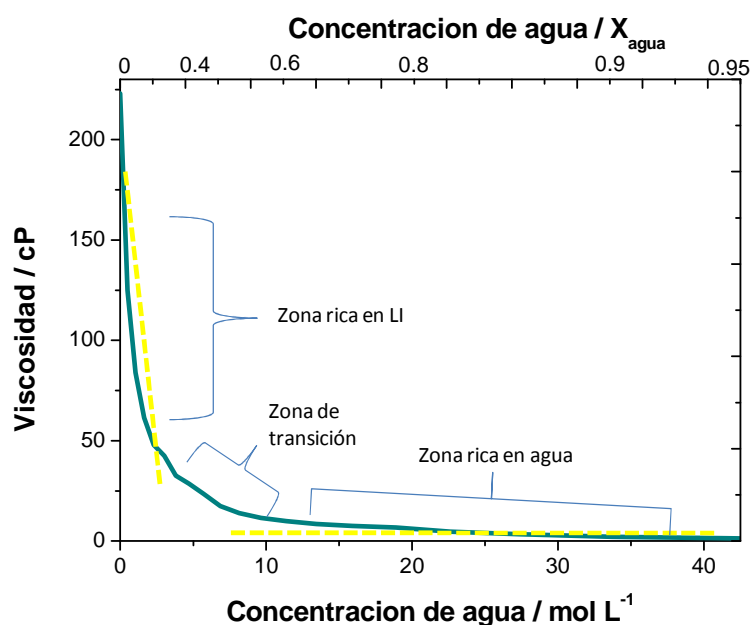


Fig.3.8. Comportamiento de la viscosidad experimental a 25°C, para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en mol L^{-1} .

En la figura 3.8 se puede observar que, hasta una concentración de 4 mol L^{-1} ($X < 0.55$ fracción molar) se podría considerar la ubicación de la zona “rica en líquido iónico”; mientras que después de 10 mol L^{-1} , ($X > 0.55$, fracción molar) se puede entonces considerar zona “rica en agua”, también es posible encontrar en ésta zona la conocida zona “rica en agua libre”, en la cual se considera tan alta la concentración de agua en el sistema, que es posible encontrarla “libre”, es decir, que no se encuentre ligada a alguno de los iones del líquido iónico, sino interactuando con otras moléculas de agua; posiblemente encontremos moléculas de agua interactuando con otras moléculas de agua a una concentración mayor a 30 mol L^{-1} ($X > 0.9$ de agua) donde la concentración de agua es tan alta que sin lugar a dudas ocurriría este fenómeno.

Existe una zona de transición entre una concentración aproximada de 4 a 10 mol L^{-1} , donde la viscosidad tiene un comportamiento que se puede atribuir a la combinación de efectos tanto del líquido iónico como del agua.

La importancia de conocer estas zonas es en general debido a que se plantea el efecto del agua en la desestructurización del líquido iónico, es por lo tanto, importante conocer las zonas para determinar cual sería el efecto predominante del agua en las diferentes zonas; estos efectos se comentan en la sección 3.6.

3.1.3 Energías de activación de Gibbs en exceso.

Con las mediciones de viscosidad, es también posible conocer las energías de activación de Gibbs en exceso (ΔG^{E*}), las cuales se encuentran basadas en la teoría de mezclas binarias de un flujo viscoso, pueden ser calculadas mediante la siguiente ecuación (Ec.3.6):

$$\frac{\Delta G^{E*}}{RT} = \left[\ln \left(\frac{\eta V}{\eta_2 V_2} \right) - x_1 \ln \left(\frac{\eta_1 V_1}{\eta_2 V_2} \right) \right] \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde η , η_1 y η_2 representan la viscosidad de la mezcla, del líquido iónico y del agua, respectivamente. V , V_1 y V_2 representan el volumen molar de la mezcla, del líquido iónico y del agua. RT es el producto de la constante de los gases ideales por la temperatura del sistema.

Se determinan las energías de activación de Gibbs en exceso para el sistema líquido iónico + agua (Fig.3.10).

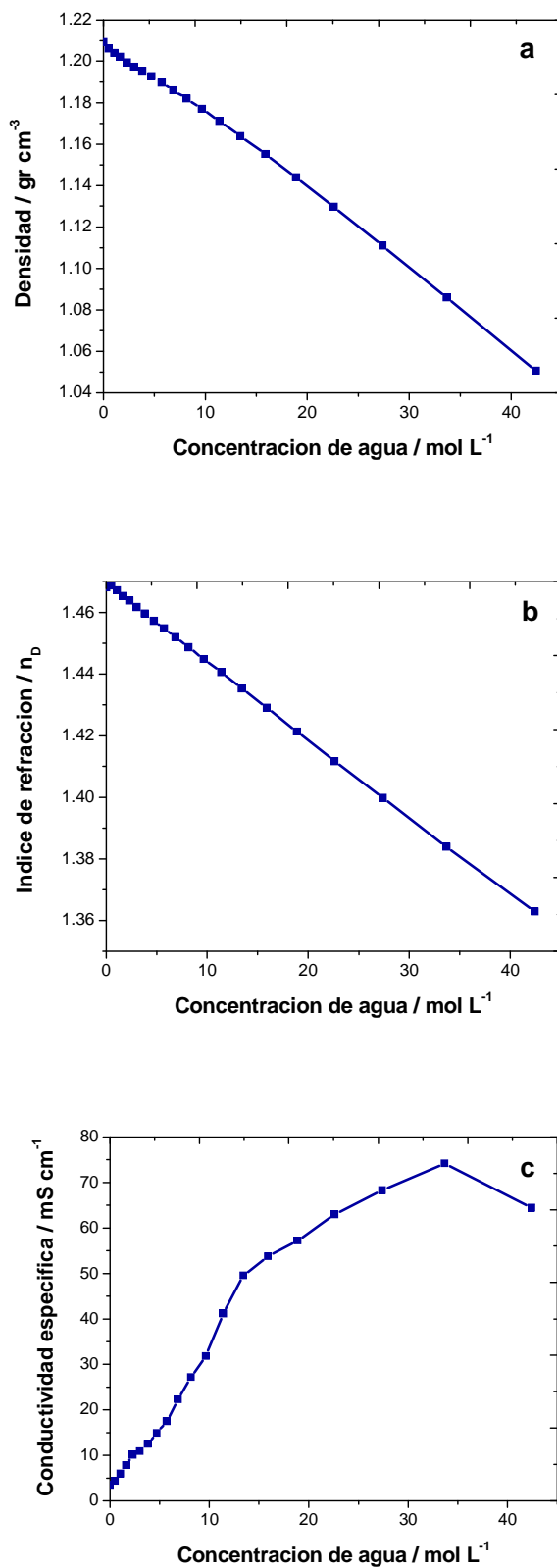


Fig.3.9. Variación de la densidad (a), índice de refracción (b) y conductividad específica (c) en función de la concentración de agua adicionada representada en mol L⁻¹.

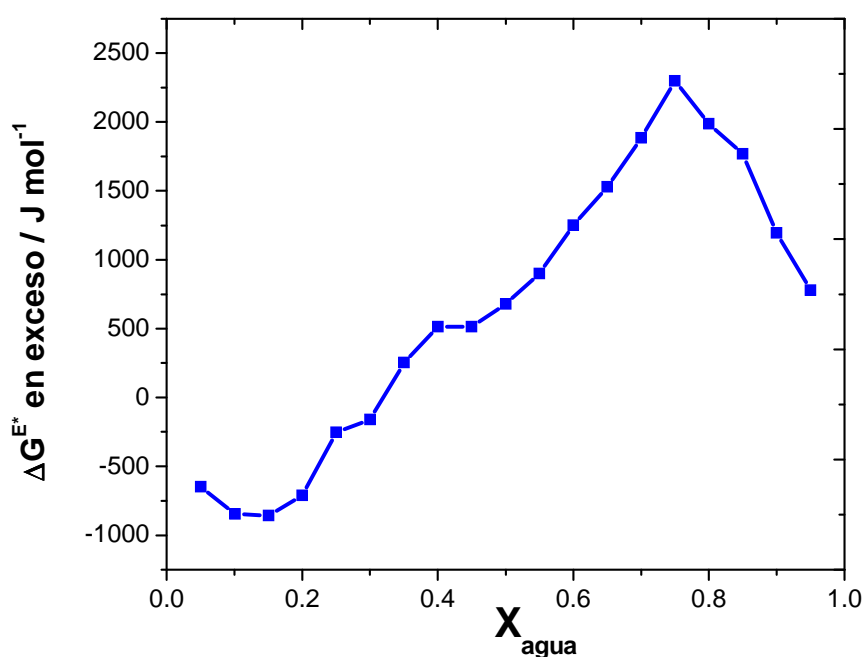


Fig.3.10. Energía de activación de Gibbs en exceso para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} en función de la fracción molar de agua adicionada, a una temperatura de 25°C.

Los valores de de la energía de activación de Gibss en exceso puede ser empleado como un criterio para dterminar la presencia o ausencia de interacciones entre las moléculas de la mezcla binaria [61].

De la figura 3.10 se puede observar que practicamente toda la energía de activación de Gibbs en exceso (ΔG^{E*}) es positiva para el sistema líquido iónico + agua; los altos valores positivos del ΔG^{E*} indican interacciones específicas que ocurren probablemente debido a la formación de complejos vía interacciones intermoleculares por enlaces por puente de hidrógeno entre el líquido iónico y el agua [56]. Posteriormente se realiza resonancia magnetica nuclear, para conocer si realmente se forman complejos, o es solo el efecto del incremento de interacciones por puente de hidrógeno en el sistema [61].

3.2 CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA.

Se determinaron las conductividades iónicas específicas a una temperatura de 25°C; debido a que no se tiene referencia sobre algún método para determinar el sistema ideal en conductividad, únicamente se grafican las conductividades experimentales (fig.3.11, 3.12 y 3.13) para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]}, {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, respectivamente.

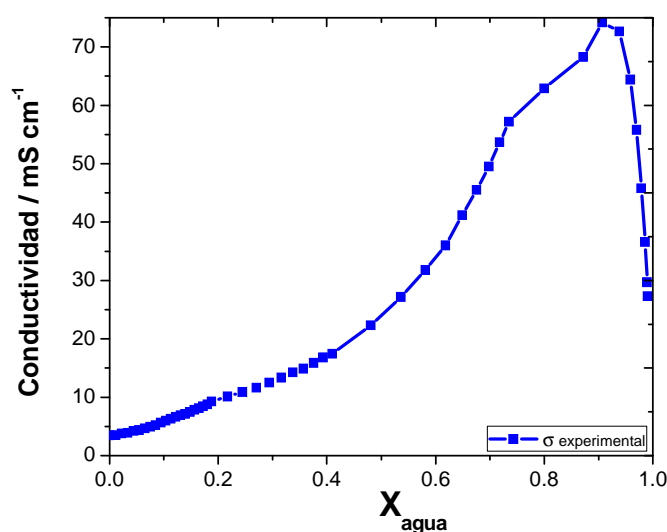


Fig.3.11. Comportamiento de la conductividad iónica experimental a 25°C en función de fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

De la figura 3.11, si se comienza desde una fracción molar de agua de aproximadamente $X \sim 0.98$ hacia fracciones de 0.85, se observa el comportamiento clásico de una solución de una sal en un solvente molecular, existiendo un incremento en la conductividad iónica hasta llegar a un máximo, donde clásicamente se estudia hasta una concentración límite dada por la solubilidad de la sal en ausencia de interacciones de asociación. Como los iones son los que transportan la carga, estos al estar presentes en una gran cantidad de agua pueden moverse libremente, por lo que al aumentar la concentración de iones, la conductividad se ve incrementada.

Aproximadamente a una fracción de 0.85 se puede observar una disminución de la conductividad, se puede pensar en que se ha saturado la solución con tantos iones que estos ya no se encuentran libres para transportar la carga, ya en este punto es

posible encontrarlos asociados con otros iones vecinos, formando posiblemente agregados iónicos, (pares, tripletes, etc. [58]), lo que dificulta el transporte de carga, por lo que la conductividad debido a que la concentración iónica disponible para transportar la carga es menor.

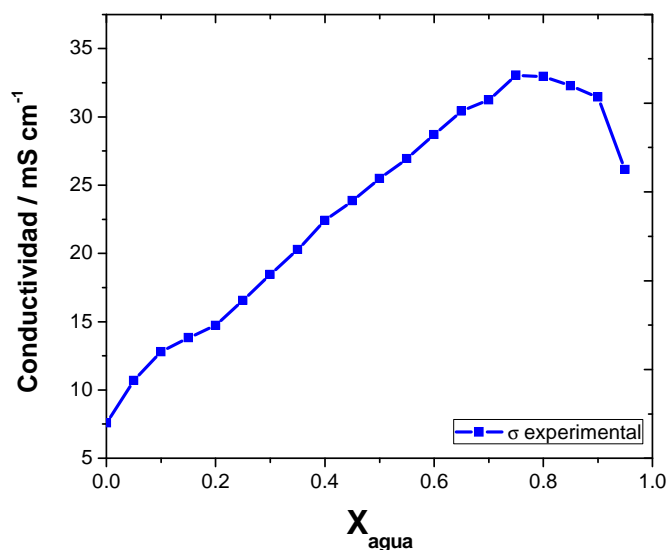


Fig.3.12. Comportamiento de la conductividad iónica experimental a 25°C en función de fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}.

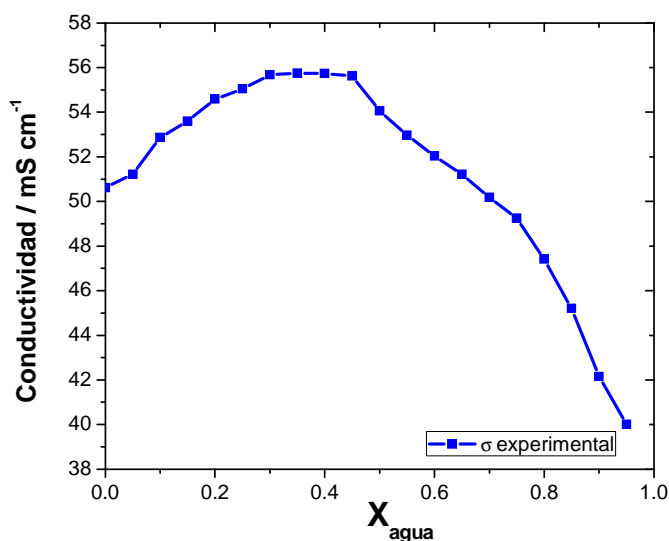


Fig.3.13. Comportamiento de la conductividad iónica experimental a 25°C en función de fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

Si se estudia el mismo ejemplo (fig.3.11), pero ahora desde el punto de vista, donde se tiene una fracción de agua adicionada de cero, se puede ver al líquido iónico, como una estructura ordenada hasta cierto punto, cuya energía de enlace no es tan alta como para tener un sólido, sino una red iónica, y con, la adición de agua ésta red va rompiéndose por el efecto de interacción del agua, se puede tener en primera instancia, un rompimiento de las redes iónicas (vistas como grandes bloques), al reducir su tamaño el transporte de masa se ve facilitado, por ende se incrementa la conductividad del sistema.

De la figura 3.12 se puede observar que la disminución en conductividad comienza en una fracción molar de 0.7 de agua adicionada a la mezcla líquido iónico + 2-hidroxi etilamina. La disminución observada a una fracción molar de 0.7, es probablemente debida a que en ese punto, se tiene el caso de una solución concentrada de electrolito en agua, y al adicionar más agua, ocurre un efecto de incremento en el volumen de la solución el cual tiene un efecto directo en el transporte de masa y carga.

En la figura 3.13 ocurre la “saturación de agua” a una fracción molar de agua aproximada a 0.5, es decir, es el punto en el cual la conductividad alcanza el máximo valor y comienza a disminuir. Este comportamiento es debido a que la concentración de ácido fórmico en el sistema es mayor a la concentración de 2-hidroxi etilamina en su respectivo sistema; donde el efecto del agua como cosolvente es mínimo, lo cual se puede comprobar en los cambios de viscosidad (se modifica en 4 cP en todo el rango de concentraciones bajo estudio).

3.2.1 Relación entre conductividad y viscosidad.

La conductividad iónica es un parámetro muy importante ya que, en los líquidos iónicos existe mayormente la presencia de iones, son éstos los que llevan a cabo el transporte tanto de masa como el de carga. Se puede relacionar la conductividad con la movilidad iónica (Ec.3.7), con la finalidad de relacionar la conductividad con la viscosidad, ya que, la movilidad iónica se ve afectada directamente por la viscosidad (Ec.3.8).

$$\sigma_i = \sum n_i e_0 u_i \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde $n_i e_0 u_i$ representa el número de carga acarreada de la especie i , la carga y la movilidad iónica respectivamente.

$$u_i = \frac{z_i e_0}{6\pi\eta r_i} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde z_i es la carga del ión, e_0 es la carga, η es la viscosidad dinámica del medio y r_i es el radio iónico efectivo. Se puede concluir con las ecuaciones 3.7 y 3.8 que al disminuir la viscosidad, se incrementa la conductividad y viceversa.

Las ecuaciones 3.7 y 3.8 son empleadas como demostración de la interrelación entre conductividad y viscosidad. Se grafican en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16 los comportamientos en viscosidad y conductividad de los diferentes sistemas trabajados.

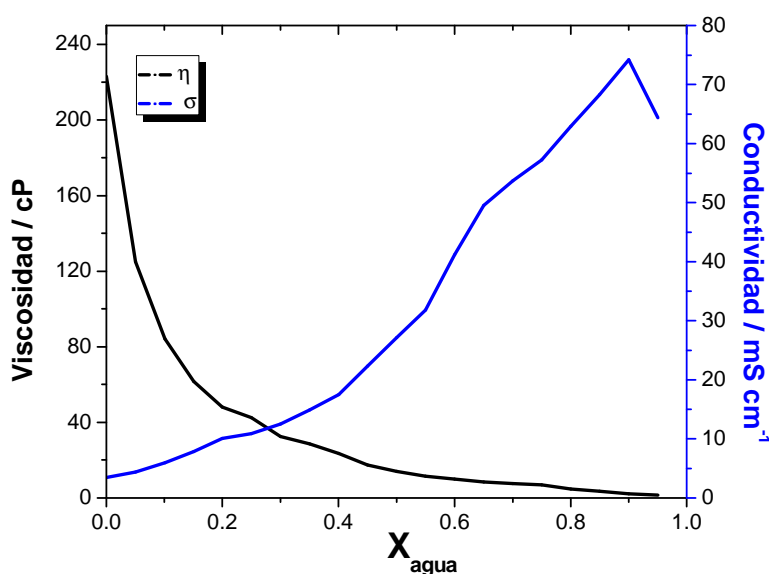


Fig.3.14. Interrelación entre la conductividad iónica y viscosidad dinámica en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a 25°C.

De las figuras 3.14, 3.15 y 3.16 se puede observar como al disminuir la viscosidad se incrementa la conductividad, autores como Anlian Zhu [62], han tratado de cuantificar la relación que existe entre ambas propiedades mediante simples ecuaciones exponenciales, pero debido a la complejidad en las interacciones y fenómenos que existen en especial en estas propiedades, se considera solamente dar alusión al hecho

de cómo lo indican las ecuaciones 3.7 y 3.8 existe la correlación, pero no hondar en ecuaciones que cuantifiquen la correlación.

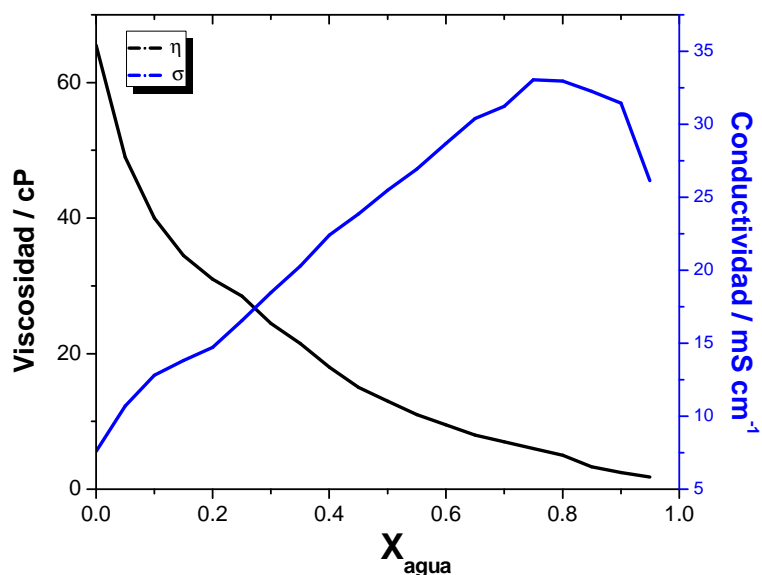


Fig.3.15. Interrelación entre la conductividad iónica y viscosidad dinámica en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} a 25°C.

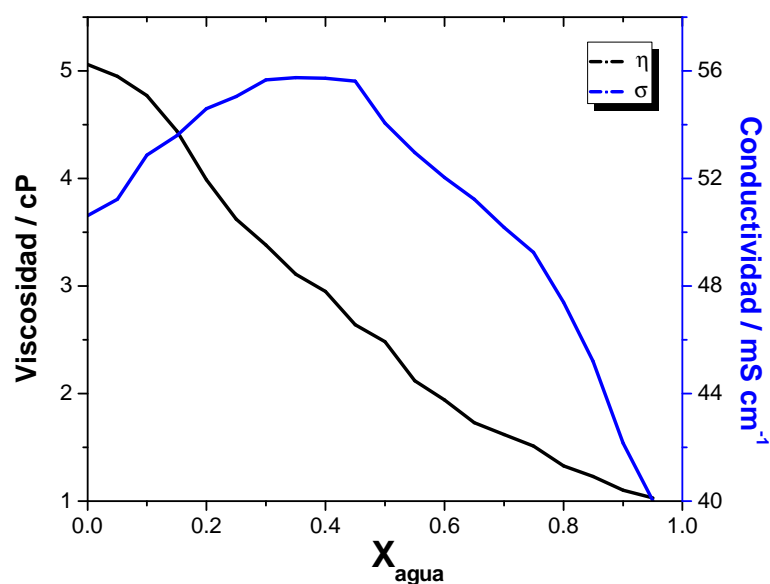


Fig.3.16. Interrelación entre la conductividad iónica y viscosidad dinámica en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} a 25°C.

3.3 Ubicación de los sistemas en el gráfico de Walden.

El tema 1.3.2 abarca la clasificación de los líquidos iónicos realizada por Walden [8]. Se obtiene el gráfico Walden para los diferentes sistemas trabajados (Fig.3.17), con la finalidad de determinar el comportamiento de los diferentes sistemas bajo estudio.

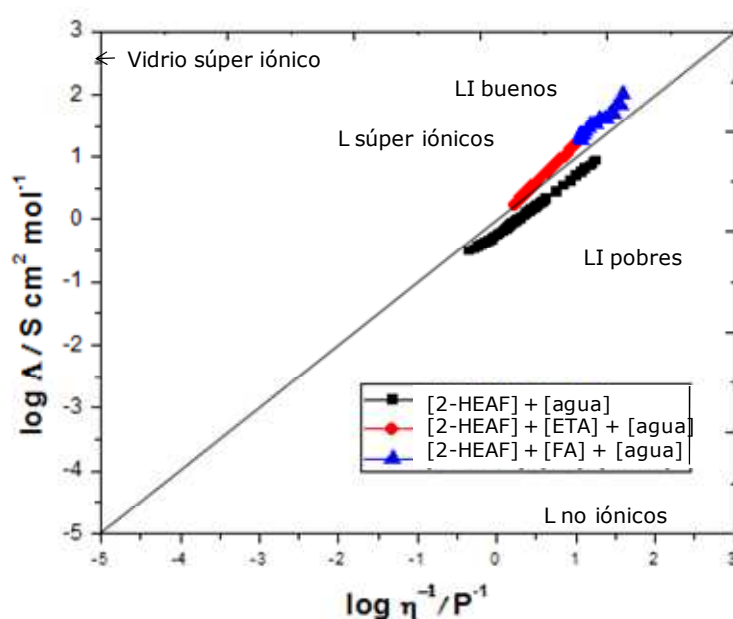


Fig.3.17. Ubicación de los sistemas bajo estudio en el gráfico de Walden. Donde LI es la nomenclatura empleada para denotar al líquido iónico, L para líquido.

De la figura 3.17 se puede observar que el sistema LI puro, es de acuerdo al gráfico de Walden un sistema que se comporta como un líquido iónico pobre, mientras que los sistemas con exceso de precursores $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{ETA}] + [\text{agua}]\}$ y $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{FA}] + [\text{agua}]\}$ y el líquido iónico más agua $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{agua}]\}$ se comportan como un líquido iónico bueno.

El objetivo de la adición de agua, es mejorar la conductividad y la viscosidad del LI puro considerado como "LI pobre" para hacerlo un medio más conductor, donde la viscosidad sea lo más semejante al agua para facilitar el transporte de masa, ya que, el transporte de masa afecta los procesos químicos controlados por el transporte de masa, así como también la conductividad afecta los procesos electroquímicos. Además de que el líquido iónico es un medio alternativo ambientalmente amigable.

3.4 DENSIDAD.

Se determinaron las densidades de los sistemas a una temperatura de 25°C., se grafica la densidad experimental, así como la densidad ideal, la cual también ha sido calculada a partir del modelo de idealidad para mezclas. Se muestran las densidades experimentales e ideales para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]}, {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, (fig.3.18, 3.19 y 3.20, respectivamente). Donde la ecuación de la idealidad en densidad para mezclas binarias, es representada como (Ec.3.9):

$$\rho_{id} = \frac{x_1 M_{w1} + x_2 M_{w2}}{V_m} \quad Ec. 3.9$$

Donde $x_1 M_{w1}$ y $x_2 M_{w2}$ son las fracciones molares y pesos moleculares del líquido iónico y del agua respectivamente; V_m es el volumen molar de la mezcla el cual es determinado mediante (Ec.3.10):

$$V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad Ec. 3.10$$

Donde V_1 y V_2 son los volúmenes molares del líquido iónico y del agua respectivamente.

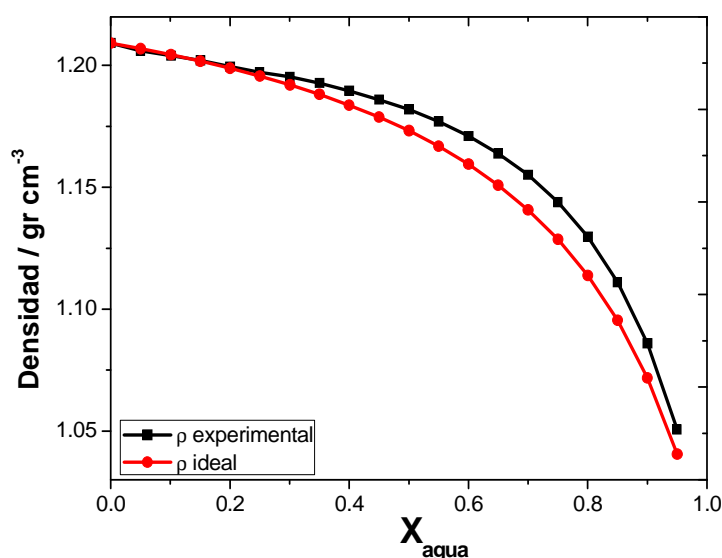


Fig.3.18. Comportamiento de la densidad experimental e ideal a 25°C, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + agua {[2-HEAF] + [agua]}.

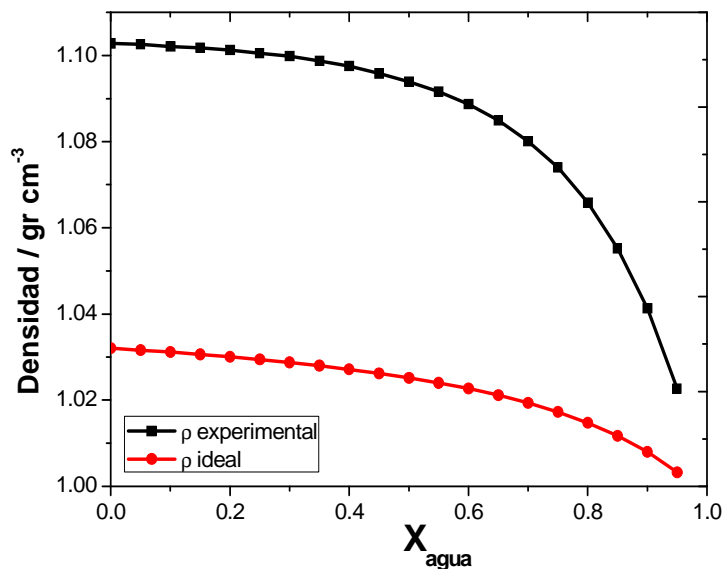


Fig.3.19. Comportamiento de la densidad experimental e ideal a 25°C, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + 2-hidroxi etilamina + agua {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}.

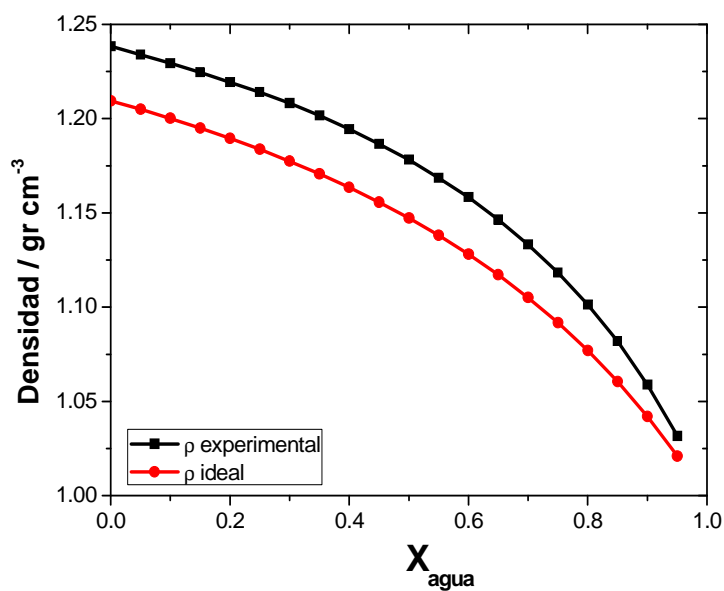


Fig.3.20. Comportamiento de la densidad experimental e ideal a 25°C, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + ácido fórmico + agua {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

Para los sistemas ternarios se tiene que la densidad puede ser calculada a partir de (Ec.3.11):

$$\rho_{id} = \sum_i \frac{x_i M_{wi}}{V_m} \quad \text{Ec. 3.11}$$

Se puede observar claramente de las figuras 3.18, 3.19 y 3.20 que ningún sistema se ajusta el sistema ideal. Para el caso del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, hasta una fracción molar de $X=0.23$ de agua adicionada, el sistema ideal se comporta similarmente al experimental, mientras que para una fracción superior ($X>0.23$) se observa claramente que si bien, el comportamiento ideal sigue el mismo comportamiento que el experimental, ocurre que los valores de la idealidad están por debajo de los experimentales, caso similar el del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, donde es la misma tendencia solo que los datos ideales están por debajo de los experimentales; mientras que para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} se puede observar que no es posible emplear el método de idealidad para mezclas, ya que el comportamiento ideal se encuentra totalmente separado al experimental.

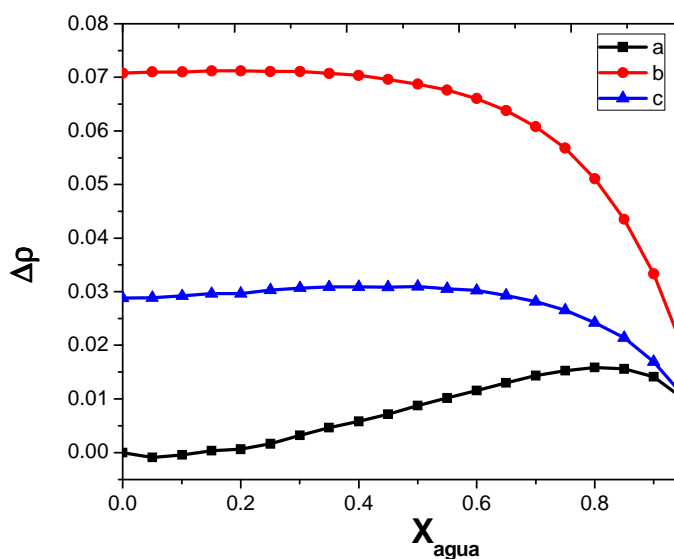


Fig.3.21. Comparación de las desviaciones existentes entre los datos experimentales e ideales en densidad, donde a) es el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es {[2-HEAF] + [ETA] + agua]} y c) es {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

Para conocer la magnitud de las variaciones se realizó el gráfico de las desviaciones entre los datos experimentales e ideales (Fig.3.21), mediante la siguiente ecuación (Ec.3.12):

$$\Delta\rho = \rho - \sum_i^N x_i\rho_i \quad \text{Ec. 3.12}$$

Donde ρ es la densidad de la mezcla, e $x_i\rho_i$ indican la fracción molar y densidad del líquido iónico puro. De la figura 3.21 se puede observar que las variaciones del sistema líquido iónico + agua, tienen una tendencia constante hasta una fracción molar de agua de 0.4, casi similar para el sistema con exceso de 2-hidroxi etilamina, mientras que en el sistema donde se tiene un exceso de ácido fórmico existe una región donde las variaciones son negativas, lo cual significa que posiblemente en este sistema, ocurre un proceso de expansión hasta una fracción molar de agua de 0.1, para después presentarse un proceso de compresión, la validez de lo previamente comentado, puede ser afirmado en términos generales con el comportamiento en el volumen molar en exceso.

3.4.1 Métodos para predecir la densidad.

Para predecir la densidad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, se emplean los resultados presentados en la figura 3.9a, donde al obtener una línea recta graficando la densidad versus la concentración molar de agua adicionada (Fig.3.22) se puede realizar una regresión y obtener una ecuación para predecir la densidad.

De la figura 3.22 se puede obtener una ecuación que predice el comportamiento en densidad experimental mediante regresión lineal (Ec.3.13), la cual se ajusta de manera satisfactoria en la predicción de la densidad.

$$\rho = ax + \rho_i \quad \text{Ec. 3.13}$$

Donde x es la concentración molar de agua adicionada, ρ_i es la densidad del líquido iónico puro y a es una constante de cada sistema binario, que para éste caso presenta el valor de -0.0036 obteniendo una $R^2=0.9974$.

3.4.2 Volumen molar.

El volumen molar del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio es de $V_{m[2-HEAF]} = 88.58 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, el del agua es de $V_{m[agua]} = 18.07 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, estos valores fueron obtenidos a partir de los volúmenes y densidades determinadas experimentalmente.

El volumen molar de las mezclas es importante ya que en conjunto con el volumen ideal y el volumen molar en exceso, proporciona información relevante sobre los fenómenos que ocurren al adicionar el cosolvente en el líquido iónico, valores positivos en volumen molar en exceso, indican interacciones débiles en el sistema, mientras que valores negativos indican interacciones fuertes [63]. Para determinar el exceso es importante la determinación del volumen molar ideal, el cual sigue el principio de aditividad (Ec.3.14).

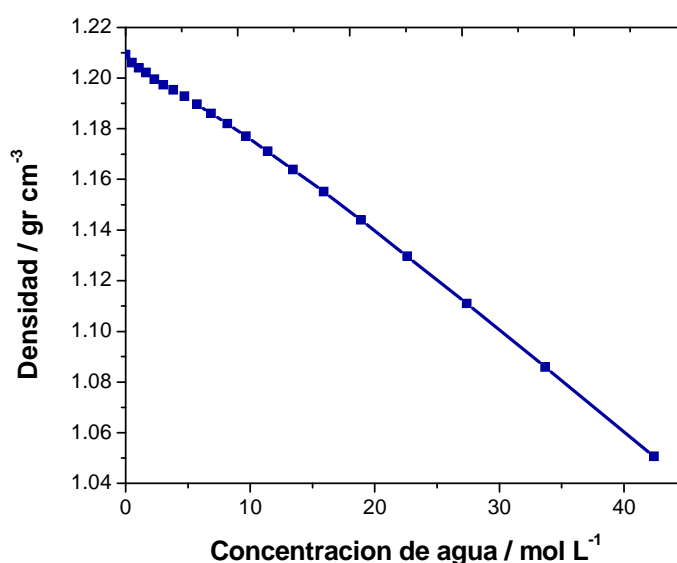


Fig.3.22. Densidad experimental en función de la concentración molar de agua adicionada para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a una temperatura de 25°C.

$$V_m^{id} = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \quad Ec. 3.14$$

Donde $x_1 V_{m,1}$ y $x_2 V_{m,2}$ representan la fracción molar y el volumen molar del líquido iónico y del agua respectivamente. El volumen molar de la mezcla puede determinarse mediante la ecuación (Ec.3.15):

$$V_m = V_m^{id} + V^E \quad Ec. 3.15$$

Se determinan los valores de volumen molar para los tres sistemas de trabajo (Tabla 9).

Tabla 9. Volumen molar en función de la concentración en fracción molar de agua adicionada para los diferentes sistemas de estudio.

Xagua	Volumen molar ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)		
	{[2-HEAF] + [agua]}	{[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}	{[2-HEAF] + [FA] + [agua]}
0.00	88.5817	73.3724	43.10257
0.05	85.1118	70.5309	41.8227
0.10	81.4925	67.7025	40.53664
0.15	77.9511	64.8711	39.24917
0.20	74.4381	62.0496	37.97085
0.25	70.8534	59.2275	36.67592
0.30	67.2142	56.4039	35.39038
0.35	63.6512	53.5978	34.10914
0.40	60.0761	50.7864	32.83371
0.45	56.5049	47.9962	31.56181
0.50	52.9242	45.1986	30.28331
0.55	49.3641	42.4141	29.01701
0.60	45.8129	39.6351	27.75038
0.65	42.2713	36.8704	26.496
0.70	38.7309	34.1207	25.24463
0.75	35.2162	31.3851	24.00104
0.80	31.7162	28.6754	22.76757
0.85	28.2411	25.9857	21.54277
0.90	24.7886	23.3139	20.34261
0.95	21.3853	20.6766	19.16967

3.4.3 Volumen molar en exceso.

El volumen molar en exceso ($V^E \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) es una propiedad de interés, ya que otorga información sobre el efecto del agua en los diferentes sistemas [63], además de que representa de acuerdo a la ecuación 3.15 la desviación entre el volumen molar y el volumen molar ideal de las mezclas actuando como un indicador de las interacciones entre los componentes del sistema.

El volumen molar en exceso (Fig.3.23), para el sistema binario es calculado a partir de mediciones de densidad mediante la siguiente ecuación (Ec.3.16):

$$V^E = \left[\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \right] - \left[\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right] \quad \text{Ec.3.16}$$

Donde x_1, M_1, ρ_1 son la fracción molar, peso molecular y densidad del líquido iónico, x_2, M_2, ρ_2 son la fracción molar, peso molecular y densidad del agua, y ρ es la densidad de la mezcla. Para un sistema ternario únicamente se agrega el tercer componente resultando la ecuación 3.16 (Ec.3.17).

$$V^E = \left[\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3}{\rho} \right] - \left[\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} + \frac{x_3 M_3}{\rho_3} \right] \quad \text{Ec.3.17}$$

Donde x_3, M_3, ρ_3 son la fracción molar, peso molecular y densidad del tercer componente que puede ser 2-hidroxi etilamina o bien ácido fórmico.

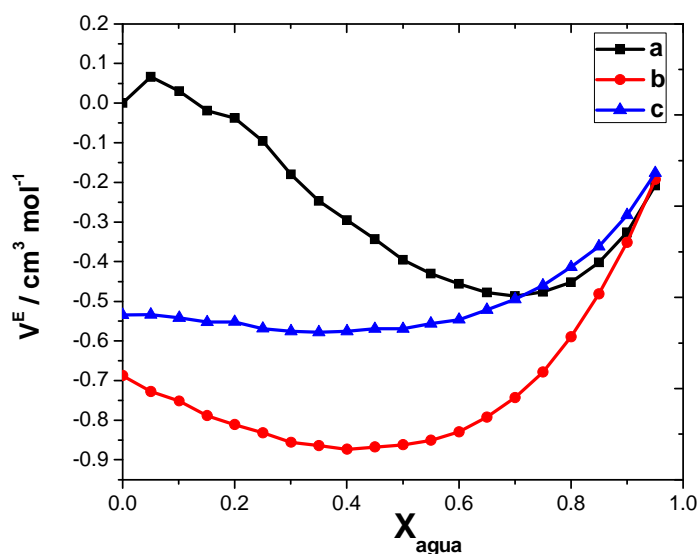


Fig.3.23. Volumen molar en exceso calculado a partir de datos experimentales de densidad, donde a) es el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} y c) es {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

De la figura 3.23 se puede observar, que en los tres sistemas, prácticamente se tienen valores negativos en volumen molar en exceso, únicamente para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, se tiene un valor positivo al inicio ($X < 0.15$ de agua adicionada), el hecho de

que sean negativos, puede indicar que existe un empaquetamiento eficiente o interacciones de atracción entre el líquido iónico y el agua cuando estos son mezclados [64-67], lo cual puede ser interpretado como una contracción del sistema, mientras que en valores positivos puede interpretarse como una expansión que acontece en el sistema de trabajo. Se observa que en aproximadamente $X=0.5$, los sistemas con exceso de 2-hidroxi etilamina y ácido fórmico tienen el valor máximo en volumen molar en exceso, mientras que para el sistema líquido iónico + agua se ubica en una fracción de 0.7.

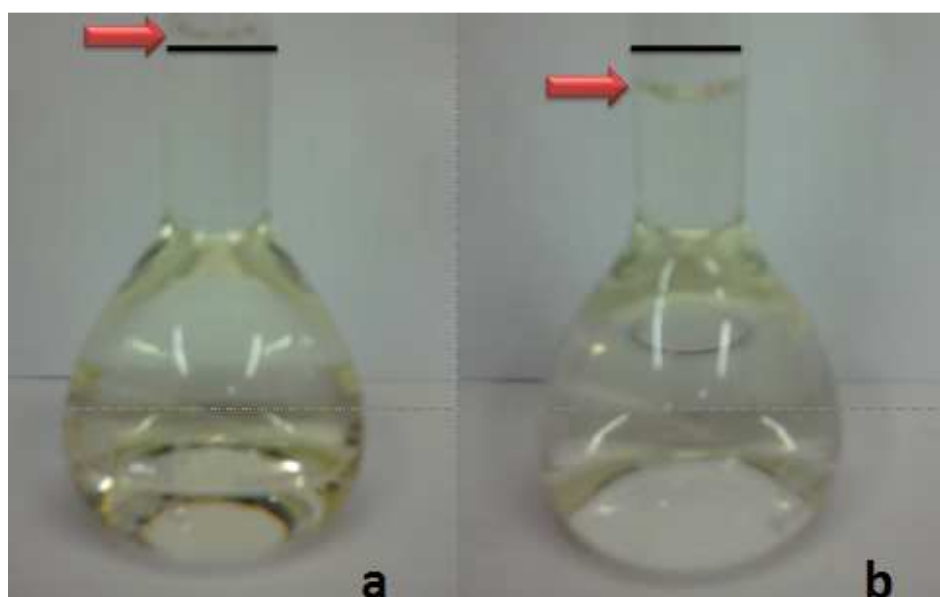


Fig.3.24. Fenómeno de contracción en el sistema {[2-HEAF] + [agua]} con una fracción molar de LI de 0.1 en un volumen de 20 mL de mezcla, a) sistema previo al mezclado, b) sistema posterior al mezclado de LI y agua.

Para determinar si ocurre un fenómeno de contracción, se ha realizado un experimento en el cual se tiene una mezcla LI + agua en un matraz aforado de 20 mL (Fig.3.24), donde se tiene una concentración en fracción molar de 0.1 de líquido iónico (9 mL aproximadamente), en un principio se tiene el LI en el fondo del matraz y es adicionada $X=0.9$ de agua, en la figura 3.24a se observa el sistema sin mezclarse; después de la adición de agua se agita el sistema, observándose una disminución en el volumen final (Fig.3.24b).

3.4.4 Volumen molar aparente.

Otra propiedad que puede ser obtenida mediante los datos experimentales de densidad, es el volumen molar aparente (V_{ϕ}) el cual nos indica el volumen que podría ocupar una especie en específico. Es empleado para dilucidar de manera general las interacciones que ocurren entre el soluto y el solvente [65]. Se determinan los volúmenes molares aparentes del agua y del líquido iónico (Fig.3.25 y 3.26, respectivamente) en función de la fracción molar de agua adicionada, estos volúmenes son determinados mediante la siguiente ecuación (Ec.3.18):

$$V_{\phi 1} = \left(V_{m,1} + \frac{V^E}{x_1} \right) \quad y \quad V_{\phi 2} = \left(V_{m,2} + \frac{V^E}{x_2} \right) \quad \text{Ec. 3.18}$$

Donde $V_{m,1}$, x_1 y $V_{m,2}x_2$ son el volumen molar y la fracción molar del líquido iónico y del agua respectivamente; V^E es el volumen molar en exceso de la mezcla, $V_{\phi 1}$ y $V_{\phi 2}$ son los volúmenes molares aparentes del líquido iónico y del agua respectivamente.

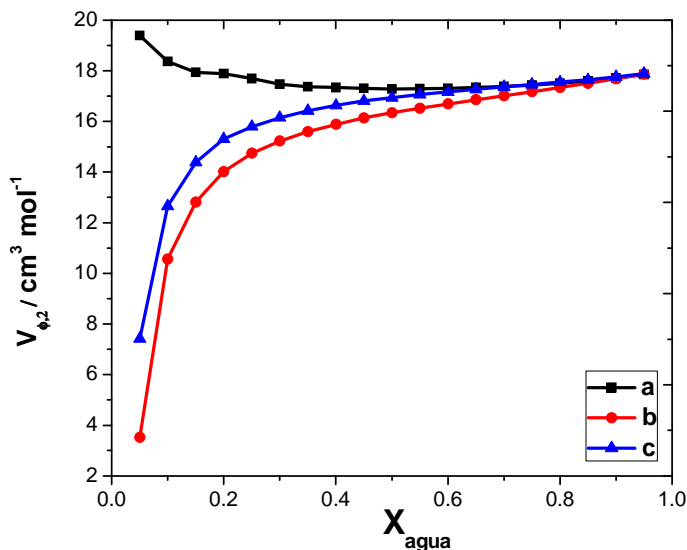


Fig.3.25. Volumen molar aparente del agua en función de la fracción de agua adicionada, donde a) es el volumen de agua en el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, y c) es del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

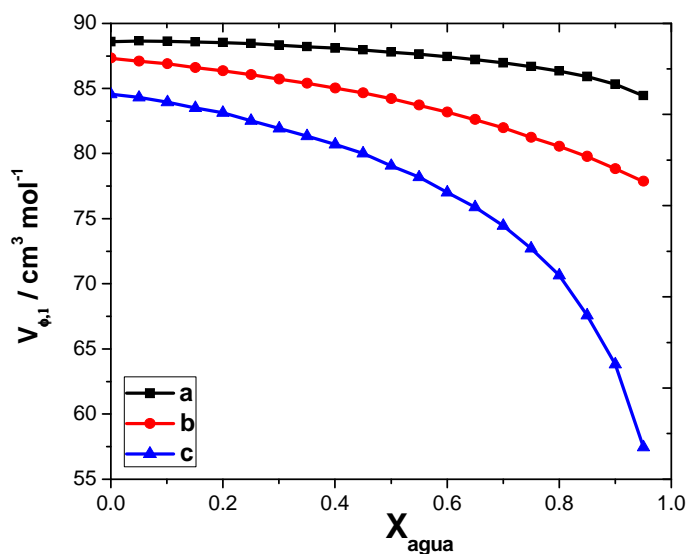


Fig.3.26. Volumen molar aparente del formiato de 2-hidroxi etilamonio en función de la fracción de agua adicionada, donde a) es el volumen del líquido iónico en el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, y c) es del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

De la figura 3.25 se observa que el volumen molar aparente del agua tiende a aumentar para los sistemas con ácido fórmico y 2-hidroxi etilamina en exceso, posiblemente al igual que con el volumen molar en exceso, este puede ser explicado debido a que ocurren interacciones que producen una contracción del sistema y por ende se observa el incremento en el volumen molar aparente.

Para el caso del líquido iónico, se observa en la figura 3.25, una disminución del volumen molar aparente del agua, el cual puede deberse al efecto de expansión encontrado mediante el volumen molar en exceso, para una fracción molar menor a 0.1, de agua adicionada.

De la figura 3.26, se puede observar que, la disminución del volumen molar aparente del líquido iónico es muy baja para el caso del líquido iónico más agua y para el caso de líquido iónico más exceso de 2-hidroxi etilamina más agua, mientras que, para el caso cuando se tiene exceso de ácido fórmico, la disminución es muy marcada, lo cual podría deberse a la influencia de la alta concentración de ácido fórmico en el sistema que interacciona con el agua adicionada [68].

3.5 ÍNDICE DE REFRACCIÓN.

Se obtuvieron datos experimentales de índice de refracción a una temperatura de 25°C, de igual manera que para las anteriores propiedades determinadas, se grafica el índice de refracción experimental así como el ideal. En las figuras 3.27, 3.28 y 3.29 se muestran los comportamientos en índice de refracción para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]}, {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, respectivamente.

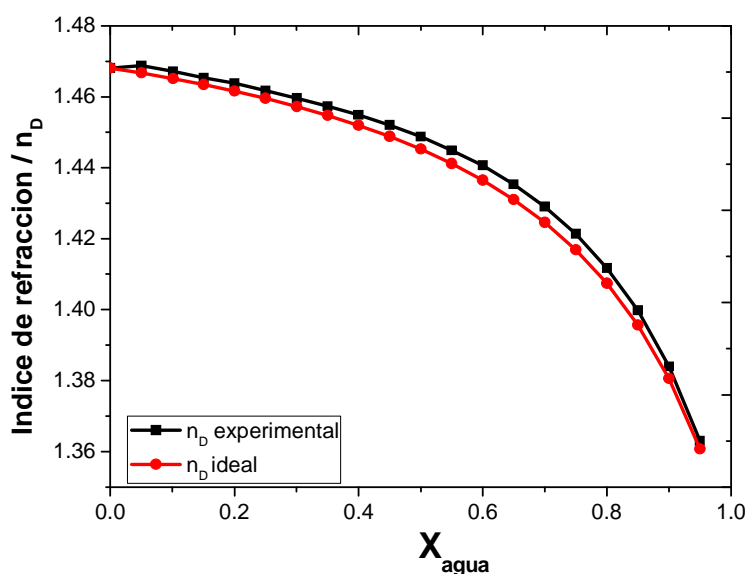


Fig.3.27. Comportamiento del índice de refracción experimental e ideal en función de la fracción molar de agua adicionada, para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + agua {[2-HEAF] + [agua]} a 25°C.

Para la determinación de los índices de refracción ideales, de igual manera que las propiedades pasadas, se emplea una ecuación basada en la regla de aditividad sobre las bases del volumen fraccional "idealidad" $\Delta_{\phi} n$ dada por (Ec.3.19):

$$n_D^{id} = \phi_1 n_1 + \phi_2 n_2 \quad \text{Ec. 3.19}$$

Donde ϕ_1, n_1 y ϕ_2, n_2 son las fracciones volumétricas e índices de refracción del componente 1 (líquido iónico) y 2 (agua), respectivamente. Los cuales pueden ser determinados mediante (Ec.3.20):

$$\phi_i = \frac{n_i V_i}{V} \quad \text{Ec. 3.20}$$

Donde V es el volumen molar de la mezcla, V_i es el volumen molar del componente i .

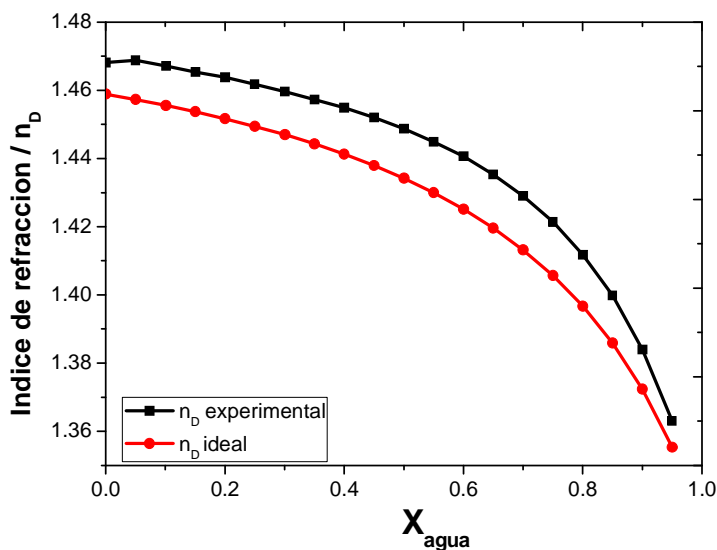


Fig.3.28. Comportamiento de del índice de refracción experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + 2-hidroxi etilamina + agua {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}.

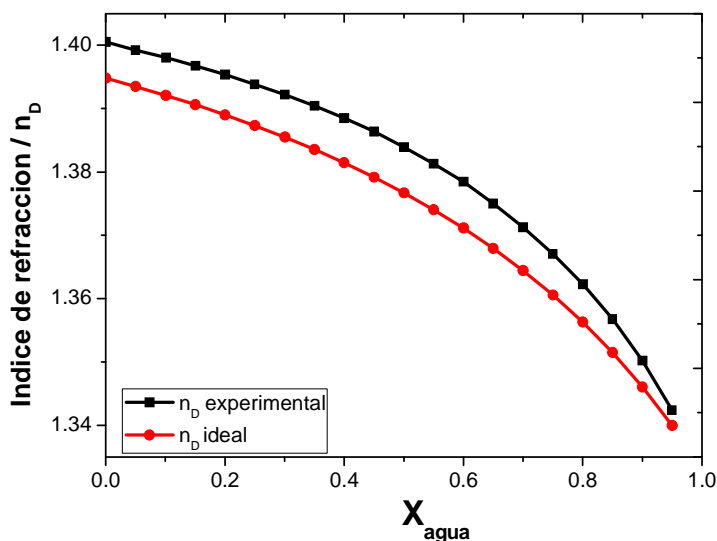


Fig.3.29. Comportamiento del índice de refracción experimental e ideal a 25°C en función de la fracción molar de agua adicionada para el sistema formiato de 2-hidroxi etilamonio + ácido fórmico + agua {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

De acuerdo a las figuras 3.27, 3.28 y 3.29, se puede observar que no ha sido posible ajustar favorablemente el modelo ideal a ninguno de los tres sistemas bajo estudio, lo único posible es conseguir que el comportamiento ideal sea muy semejante al experimental, solo que con valores menores que éste ultimo. De acuerdo con los resultados obtenidos para el volumen molar en exceso, si el sistema sufre una contracción, y como consecuencia, ya que el modelo ideal no contempla este tipo de fenómenos, es razonable encontrar diferencias entre el comportamiento experimental e ideal (Fig.3.30). Se determina la magnitud de las diferencias mediante (Ec.3.21):

$$\Delta_{\phi}n = n - \sum_i \phi_i n_i \quad \text{Ec. 3.21}$$

Donde n es el índice de refracción experimental del sistema, $\phi_i n_i$ son las fracciones volumétricas de los componentes del sistema.

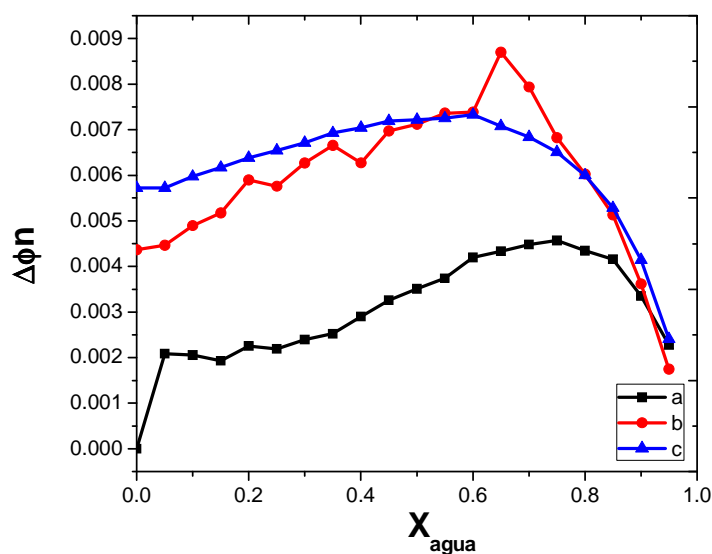


Fig.3.30. Desviaciones entre los datos experimentales e ideales en función de la fracción molar de agua adicionada, donde a) es el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, b) es el {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} y c) es el {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

De la figura 3.30 se puede observar que las desviaciones en índice de refracción son muy pequeñas comparadas con las de la viscosidad, lo cual puede indicar el efecto que tiene el agua en ambas propiedades, mientras en la viscosidad es muy grande, en el índice de refracción como en densidad el efecto es mínimo.

Las diferencias entre los valores de índice de refracción experimental e ideal pueden interpretarse físicamente como las desviaciones del volumen libre en el sistema [64]. El hecho de que sean índices positivos es indicador de que los valores de volumen molar en exceso son negativos debido a la posible contracción que ocurre en el sistema. Al realizar mediciones de índice de refracción, los fotones emitidos entrarán fácilmente en contacto con iones o moléculas en el medio, permitiendo que la luz viaje a velocidades más lentas por lo que el índice de refracción aumentará [69], siendo esta la razón del porque sea mayor el valor experimental que el ideal.

3.5.1 Refracción molar.

Mediante la ecuación de Lorentz-Lorenz [70], es posible determinar la refracción molar de un sistema binario mediante la siguiente ecuación (Ec.3.22):

$$R_m = \left(\frac{n_{Dm}^2 - 1}{n_{Dm}^2 + 2} \right) V_m \quad \text{Ec. 3.22}$$

Donde R_m , n_{Dm} y V_m son la refractividad molar, índice de refracción y volumen molar de la mezcla líquido iónico más agua. Se determina la refracción molar ideal (Ec.3.23) y se compara con la calculada (Fig.3.31). Se calculan las desviaciones entre la refracción molar calculada (Ec.3.22) y la ideal (3.23), (Ec.3.24).

$$R_m^{id} = x_1 R_1 + x_2 R_2 \quad \text{Ec. 3.23}$$

$$\Delta R = R_m - R_m^{id} \quad \text{Ec. 3.24}$$

Donde R_m^{id} es la refracción molar ideal, $x_1 R_1$ y $x_2 R_2$ son las fracciones molares y refracciones molares del componente 1 (líquido iónico) y el componente 2 (agua), ΔR es la desviación en la refracción calculada e ideal.

La refracción molar sirve como indicativo de la polarizabilidad del sistema. De acuerdo a Huang et al. [50], *una alta densidad dipolar y enlaces por puente de hidrógeno producen como efecto el incremento de la permitividad relativa del líquido iónico*. Por lo tanto es posible encontrar líquidos iónicos próticos con altas permitividades, como es el caso del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio el cual tiene una permitividad relativa de 57.3.

La ecuación 3.22 es válida para sistemas con baja densidad dipolar, cuyas constantes dieléctricas indican sistemas no polares [70]. El modelo no se ajusta a la idealidad debido a los fenómenos como la contracción del sistema, y al incremento en las interacciones por puente de hidrógeno.

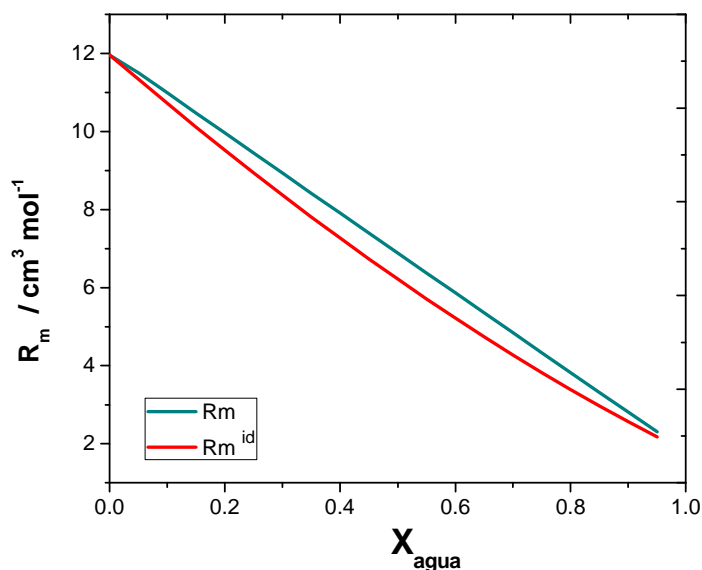


Fig.3.31. Comparación entre la refracción molar del sistema {[2-HEAF] + [agua]} (calculada a partir de los datos de densidad) y de la refracción ideal siguiendo el principio de aditividad de mezclas.

3.6 Efecto del agua como cosolvente en el líquido iónico.

Se puede concluir mediante los resultados experimentales de las diferentes propiedades medidas (viscosidad, conductividad, densidad e índice de refracción), que es posible modular las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos, empleando agua como cosolvente, donde las propiedades de viscosidad y conductividad, son las propiedades donde se observa un mayor efecto por la adición de agua.

La finalidad de emplear agua como cosolvente es la de mejorar las propiedades del líquido iónico, en condiciones donde la mezcla se siga considerando como líquido iónico, con una fracción molar de 0.2 de agua adicionada (considera por algunos autores como la concentración límite [71]) se sigue considerando (de acuerdo a las regiones analizadas por viscosidad), que el sistema continua en la región “rica en líquido iónico”.

Se puede observar que para la concentración de $X=0.2$, la conductividad varía de 3.445 mS cm^{-1} que es el caso del líquido iónico puro, hasta un valor de 10.1 mS cm^{-1} mientras que la viscosidad varía de 223 cP hasta un valor de 48 cP, aproximadamente una reducción del 75%, lo cual para aplicaciones electroquímicas, empleando esta concentración de cosolvente es posible asegurar un buen transporte de masa y de carga, además de que se continua trabajando en condiciones donde el sistema se sigue comportando como líquido iónico.

A rasgos generales, existe una variación en las propiedades, pero ¿cómo es que el agua se encuentra interactuando con el líquido iónico?, es por ello que se realiza a continuación una representación esquemática de lo que se considera está ocurriendo en el sistema.

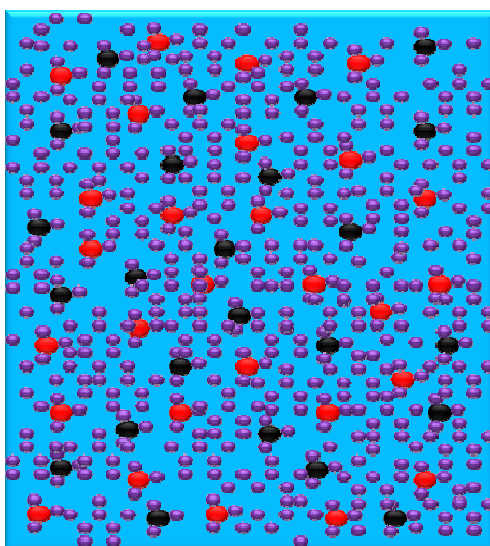


Fig.3.32. Representación esquemática de la adición de una cantidad mínima de líquido iónico en agua.

Inicialmente se parte de un sistema donde se encuentra una solución la cual únicamente contiene agua; al adicionar una pequeña cantidad de líquido iónico, los iones se disociaran por el efecto de solvatación del agua encontrándose probablemente libres (Fig.3.32) debido a su baja concentración, los iones tendrán movilidad en el medio, por ende, existirá conducción iónica; hasta este punto se puede considerar una solución típica de una “sal diluida en agua”.

Cuando se satura esa misma solución, con la adición de una cantidad mayor de líquido iónico (Fig.3.33), se puede llegar a considerar la solución como una “solución concentrada de electrolito en agua”, donde hasta este punto es posible ajustar el fenómeno con la teoría clásica de las soluciones, siendo posible seguir la teoría de Bjerum, donde se consideran asociaciones temporales entre los iones, con posibles formaciones de pares iónicos o complejos iónicos [58].

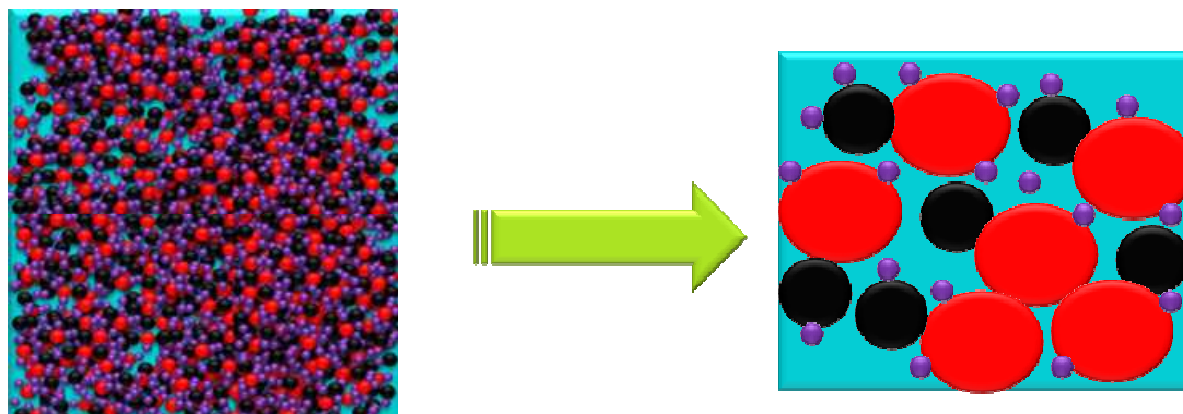


Fig.3.33. Representación esquemática del fenómeno de la adición de líquido iónico a una solución de agua hasta el punto de saturación.

Desde el punto de vista de las propiedades, hasta un punto anterior a la “saturación” del agua con líquido iónico, se observa un incremento en la conductividad iónica con cada adición de líquido iónico, (mientras la viscosidad, densidad e índice refracción se ven ligeramente afectadas por las adiciones), hasta llegar a la saturación donde se debe observar un máximo en el valor, a partir de allí es probable observar la disminución de la conductividad por la probable formación de pares o complejos iónicos.

A partir de la saturación, al trabajar con líquidos iónicos, ya no es posible relacionar la teoría de huecos o fluctuaciones, para explicar el fenómeno que ocurre después de ese punto. Es cuando, recientemente se ha comenzado a explorar la teoría de pseudo-lattice propuesto por Bahe [72] y Varela [73], el cual puede aplicarse únicamente cuando se tiene el líquido iónico sin agua.

De acuerdo a Bahe y Varela al tener el líquido iónico puro se tiene una estructuración similar al de un sólido, donde existe un ordenamiento a corto alcance (Fig.3.34) es decir, un sólido tiene un ordenamiento tal que su energía de enlace es muy grande por

lo cual se requiere de un incremento de temperatura (generalmente) para vencer esa energía y pasar de un estado sólido a uno líquido.

En un líquido iónico existe una energía de enlace inferior debido al tamaño de iones, asimetría, etc., lo que hace que el medio se encuentre pseudo-ordenado [74], hipotéticamente hablando si se le hiciera un acercamiento a la estructura se vería que hay un ordenamiento por “zonas”, es por ello que se habla de energías de pseudo-lattice, este ordenamiento se debe a la asociación entre iones para formar redes iónicas que siguen un patrón ordenado por lo que pueden integrar un conglomerado, el cual es representado en la figura 3.34 por un círculo amarillo.

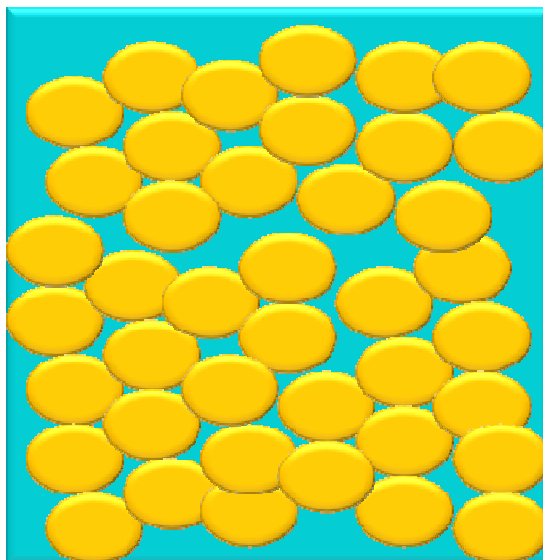


Fig.3.34. Representación esquemática de la estructura interna de un líquido iónico, en el cual se ilustran círculos amarillos que representan conglomerados formados a partir de redes iónicas.

Si se parte ahora de un sistema donde se encuentra el líquido iónico puro, el efecto de la adición de agua es de “desestructurización”, es decir, del rompimiento de conglomerados y/o redes iónicas, cuyo fenómeno puede ser observado físicamente mediante mediciones de viscosidad. Se puede concluir que con las mediciones de viscosidad realizadas en el presente trabajo, el fenómeno de “desestructurización” ocurre con la adición de concentraciones bajas de agua, debido a que la disminución de la viscosidad disminuye drásticamente a bajas concentraciones de agua adicionada.

~ SECCIÓN II ~

**PROPIEDADES
ELECTROQUÍMICAS**

3.7 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD.

El dominio de electroactividad (o ventana electroquímica) es definido como el intervalo de potencial entre la reacción de reducción del catión y de oxidación del anión que constituyen al líquido iónico [75]. En soluciones acuosas, el dominio de electroactividad es limitado por las reacciones de oxidación y reducción del solvente o del electrolito empleado, además se contempla la posible oxidación del electrodo. En líquidos iónicos, puede llevarse a cabo la reducción del catión y oxidación del anión del líquido iónico, la oxidación y reducción de una especie X presente en el líquido iónico (el caso de impurezas) o bien, puede ocurrir la oxidación del electrodo.

De acuerdo a la literatura [76-78], los dominios de electroactividad típicos para líquidos iónicos apróticos, es de entre 4 y 6 volts, mientras que el efecto del agua en este tipo de fluidos es muy marcado según lo reporta Mahony et al. [76], donde al estar en contacto con el agua encontrada en el medio ambiente únicamente, existe una disminución de hasta 1 V tanto en el potencial catódico y anódico, debido a que se favorece la electrólisis del agua (Fig.3.35).

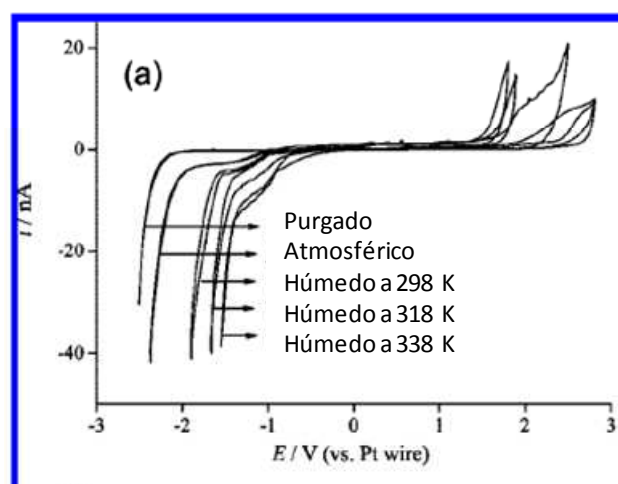


Fig.3.35. Efecto del agua del medio ambiente en el dominio de electroactividad del líquido iónico $[C_2mim][NTf_2]$. [76]

El electrodo de carbón vítreo es el electrodo mayormente empleado para determinar los dominios de electroactividad [78]. Debido a que se trabaja en sistemas no-acuosos se emplean electrodos de pseudo-referencia, los más frecuentemente empleados son los de alambre de plata, platino y tungsteno.

Se presenta en la tabla 10 las abreviaciones empleadas para la determinación de los dominios de electroactividad de los diferentes sistemas bajo estudio.

Tabla 10. Abreviaciones empleadas para la determinación del dominio de electroactividad.

Abreviación	Significado
ET	Electrodo de trabajo
EA	Electrodo auxiliar
ER	Electrodo de pseudo-referencia (alambre)
jL	Densidad de corriente en la cual se obtiene el potencial catódico y anódico para la determinación del dominio de electroactividad.
VB	Velocidad de barrido
T	Temperatura de trabajo
EC	Potencial catódico
EA	Potencial anódico
ΔE	Dominio de electroactividad
GC	Carbón vítreo
A304	Acero 304
A310	Acero 310
A321	Acero 321

3.7.1 Dominio de electroactividad empleando carbón vítreo.

Se determinaron los dominios de electroactividad a una temperatura de 25°C para los tres sistemas de trabajo: {[2-HEAF] + [agua]}, {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} y {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} (Fig.3.37, 3.38 y 3.39, respectivamente). Se emplea un electrodo auxiliar de platino y, carbón vítreo como electrodo de trabajo. Se emplea un electrodo de pseudo-referencia de plata debido a que el sistema de trabajo es en un principio un sistema no-acuoso, al emplear un alambre de plata se evita contaminar el sistema con la solución electrolítica de los electrodos de referencia convencionales. La velocidad de barrido para todos los sistemas bajo estudio es de 20 mV s⁻¹.

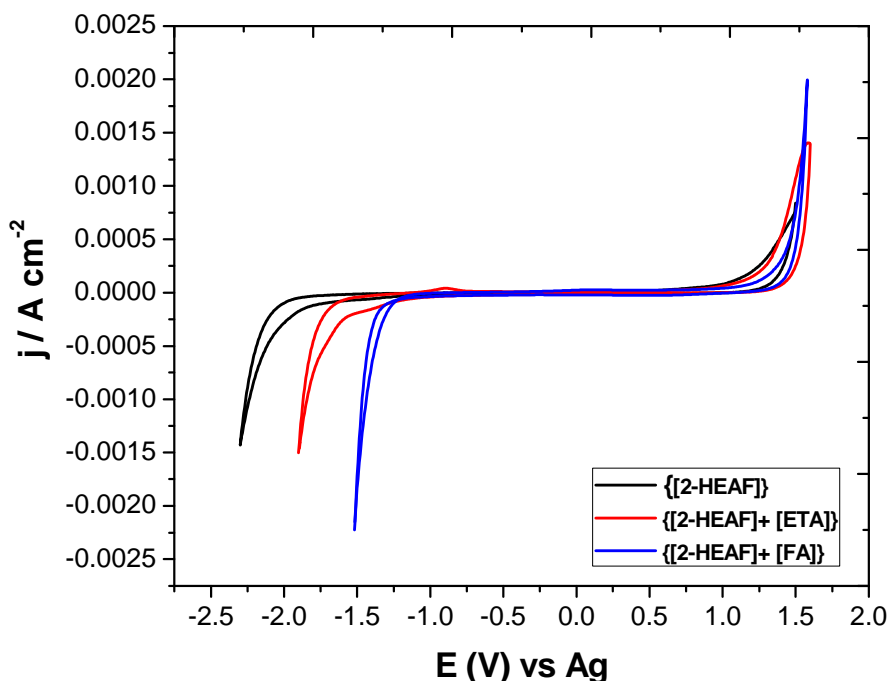


Fig.3.36. Comparación de los dominios de electroactividad para los diferentes sistemas bajo estudio. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

Se presenta el comportamiento de los tres sistemas trabajados empleando carbón vítreo como electrodo de trabajo (Fig.3.36).

En la figura 3.36 se observa el efecto de la adición de los precursores en exceso en el dominio de electroactividad del LI puro (línea negra). Se determina una reducción aproximada de 0.4 V en el potencial catódico con la adición de 2-hidroxi etilamina y una reducción de 1 V en el mismo potencial con la adición de ácido fórmico con respecto al LI puro. No se observa un desplazamiento en el potencial anódico del LI con la adición de los precursores. Las variaciones en el potencial catódico tomando como referencia el LI puro pueden atribuirse a la variación de los niveles de acidez, modificación de la resistencia de la solución (variación de la conductividad, 3.445 mS cm⁻¹ para LI puro, 7.586 y 50.62 mS cm⁻¹ para los excesos en 2-hidroxi etilamina y ácido fórmico, respectivamente), y los cambios en viscosidad (el transporte de masa y energía es realizado por los iones que constituyen el LI) al pasar de 223 cP para el LI puro a 65.5 y 5.06 cP por efecto de la adición de 2-hidroxi etilamina y ácido fórmico.

Para determinar el efecto del agua en las ventanas electroquímicas o dominios de electroactividad, se realizaron seis adiciones controladas de agua (Tabla 11, 12 y 13).

Para efectos de claridad en la presentación de los resultados, en las figuras 3.37, 3.38 y 3.39 sólo se representa el líquido iónico y el efecto del agua mostrando únicamente la concentración más alta de agua analizada, ya que, si se representan todas las concentraciones es imposible observar el efecto de cada concentración empleada.

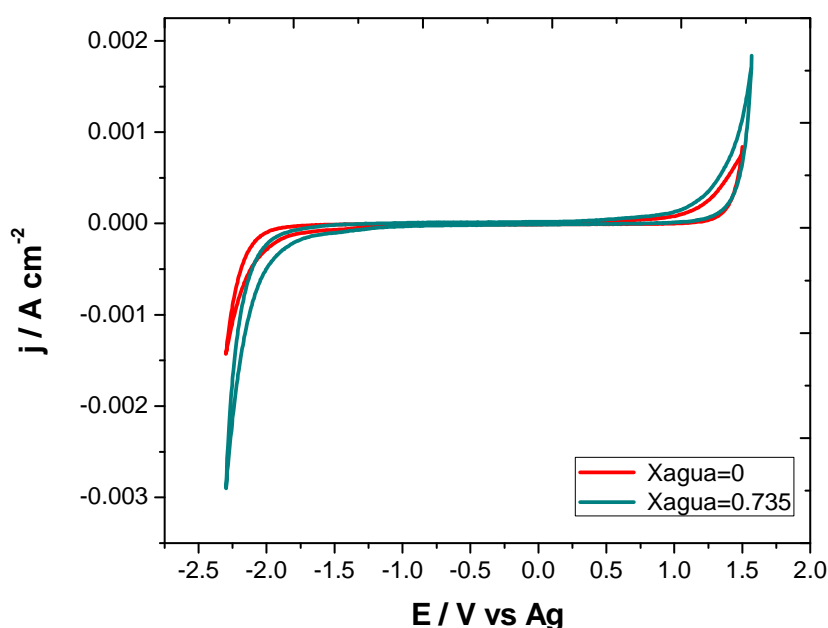


Fig.3.37. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

En la figura 3.37 se observa que la disminución en el ΔE por efecto del agua es bajo, de la tabla 11 se obtiene que existe una disminución de 0.266 V al pasar del LI puro al LI con una fracción molar de 0.735 de agua adicionada. La disminución en el potencial anódico es de 0.075 V relativamente baja en comparación a 0.196 V en la disminución del potencial catódico. La disminución en el dominio de electroactividad del LI por adición del agua puede ser atribuida a cambios en los niveles de acidez así como también en la modificación de la resistencia de la solución.

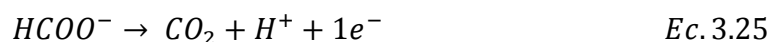
De trabajos previos [57], se tiene que, mediante espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS, por sus siglas en inglés) se identificó la presencia de dióxido

de carbono e hidrógeno en el líquido iónico {[2-HEAF]} empleando GC como electrodo de trabajo (Fig.3.40), es por ello que se plantean las siguientes reacciones que dominan el sistema.

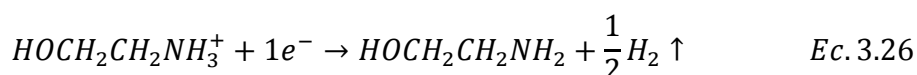
Tabla 11. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=GC, EA=Pt, ER=A g, VB=20 mV s⁻¹, jL= 50 μA cm⁻².

X _{agua}	EC	EA	ΔE
0	-2.175	1.275	3.45
0.02263	-2.095	1.325	3.42
0.10377	-2.099	1.285	3.384
0.18802	-2.039	1.34	3.379
0.31653	-2.014	1.33	3.344
0.48085	-1.99	1.31	3.3
0.73536	-1.979	1.205	3.184

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Se consideran las reacciones anteriores debido a que, en la metodología se determina potenciométricamente la existencia de un líquido iónico puro, debido a lo anterior, no existe la presencia de precursores en exceso (o se encuentran en trazas), con lo cual se evita su participación en las reacciones ya mencionadas.

Para los sistemas {[2-HEAF] + [ETA]} y {[2-HEAF] + [FA]} el potencial anódico es prácticamente idéntico al del líquido iónico puro, por lo que es posible que la reacción de oxidación sea la misma. No se tiene información para determinar el hecho de que no exista un desplazamiento del potencial anódico debido a la modificación de los niveles de acidez, así como también de la viscosidad y conductividad del medio.

La variación de los niveles de acidez, así como de la resistencia del medio, producen una modificación apreciable en el potencial catódico de los sistemas anteriormente mencionados, sin embargo, se considera que la reacción de reducción es la misma, donde el efecto de los precursores ocasiona únicamente un desplazamiento del potencial de reducción (se observan la generación de gases tanto en el potencial anódico como en el catódico para los tres sistemas empleando GC como electrodo de trabajo).

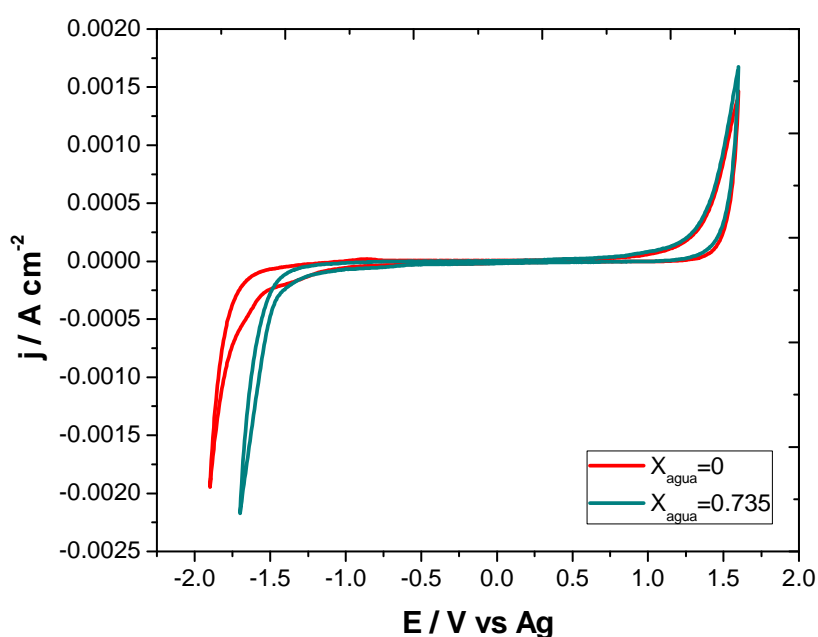


Fig.3.38. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

En la figura 3.38 se observa que, la adición de agua tiene un efecto mayor en el potencial catódico reduciéndose 0.212 V al pasar del sistema {[2-HEAF] + [ETA]} sin agua a una fracción molar de 0.735 de agua adicionada. De la tabla 12 se determina que la disminución en el potencial anódico por efecto de la adición de agua es de 14 mV. Como se ha mencionado anteriormente, la modificación de los dominios de electroactividad es posiblemente debido a la modificación de los niveles de acidez, así como de la resistencia del medio (conductividad de 7.586 mS cm⁻¹ para el sistema sin agua y 33.05 mS cm⁻¹ para el sistema con la fracción molar de agua de 0.735).

Tabla 12. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=GC, EA =Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, jL= 50 μA cm⁻².

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-1.943	1.268	3.211
0.02263	-1.959	1.241	3.2
0.10377	-1.975	1.23	3.205
0.18802	-1.959	1.219	3.178
0.31653	-1.948	1.225	3.173
0.48085	-1.883	1.262	3.145
0.73536	-1.731	1.254	2.985

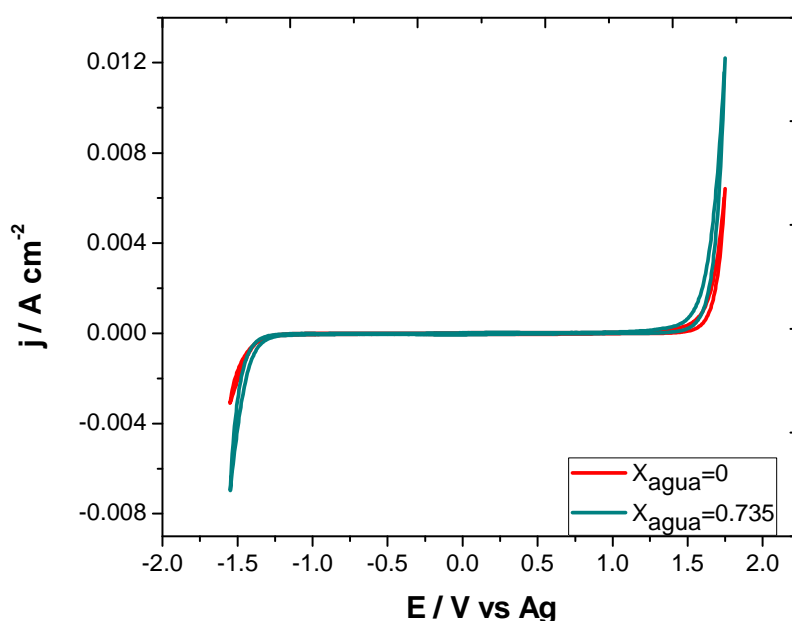


Fig.3.39. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

En la figura 3.39 se observa una disminución baja del ΔE con la adición de agua. De la tabla 13 se determina que la disminución en el potencial catódico es de 0.136 V al pasar del sistema {[2-HEAF] + [FA]} sin agua, a una fracción molar de agua adicionada

de 0.735. Para el caso del potencial anódico de la misma tabla, se obtiene una disminución de 0.151 V por efecto de la adición de agua. La disminución de los potenciales puede atribuirse de igual manera, a una modificación de los niveles de acidez así como de la resistencia de la solución. De las figuras 3.37, 3.38 y 3.39 es posible observar que el efecto del agua en el líquido iónico empleando carbón vítreo como electrodo de trabajo, es relativamente menor comparado con lo reportado por Mahony et al. [76], ya que la disminución que se observa para la concentración más alta de agua analizada es menor a 0.3 V para los tres sistemas de trabajo.

Tabla 13. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=GC, EA =Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, jL= 50 μA cm⁻².

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-1.477	1.505	2.982
0.02263	-1.445	1.536	2.981
0.10377	-1.449	1.523	2.972
0.18802	-1.419	1.497	2.916
0.31653	-1.427	1.475	2.902
0.48085	-1.38	1.462	2.842
0.73536	-1.341	1.354	2.695

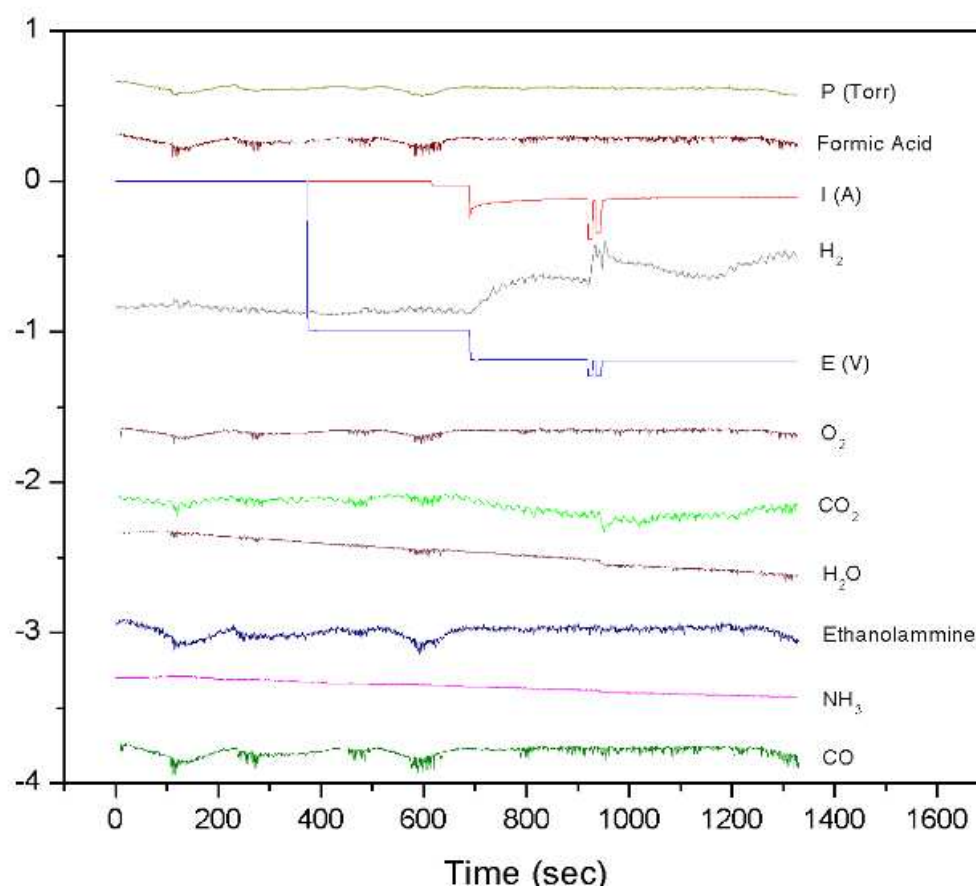


Fig.3.40. Análisis por DEMS de los compuestos producidos vía electroquímica en la oxidación y reducción del líquido iónico {[2-HEAF]} puro empleando GC como electrodo de trabajo [57].

3.7.2 Dominio de electroactividad empleando oro policristalino.

Los electrodos de oro son empleados en el grupo de trabajo para el electrodeposición de níquel en el líquido iónico puro formiato de 2-hidroxi etilamonio y el propionato de 2-hidroxi etilamonio.

Se determinó el dominio de electroactividad empleando un electrodo de trabajo de oro policristalino, usando el mismo montaje de la celda y manteniendo constantes las condiciones de trabajo empleadas para carbón vítreo. Se compararon los dominios de electroactividad de los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, (Fig.3.41) para determinar el efecto del precursor en exceso; no fue posible llevar a cabo voltamperometría cíclica en el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

Se presentan los voltamperogramas de los dos sistemas analizados (Fig.3.42 y 3.44), así como también las tablas donde se muestran los potenciales catódicos, anódicos y dominio de electroactividad (Tabla 14 y 15).

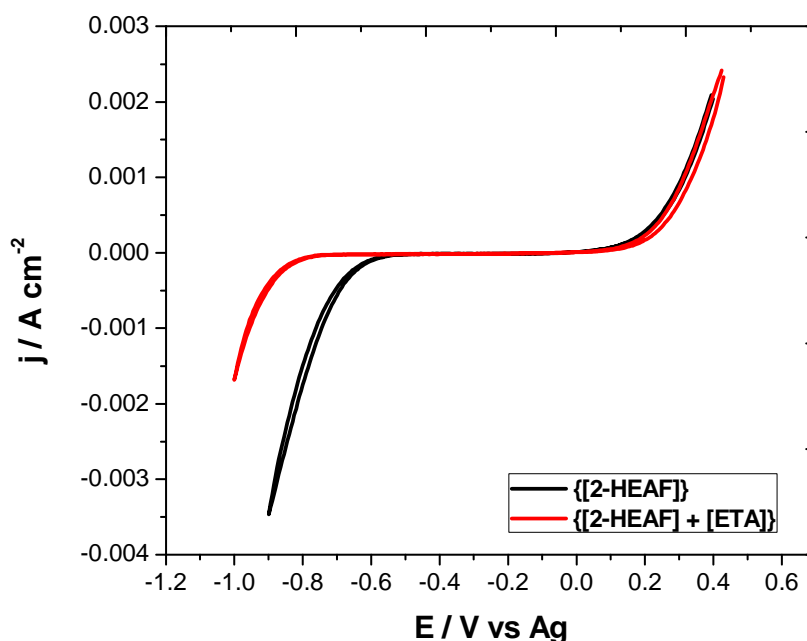


Fig.3.41. Comparación del dominio de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. ET=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, $V_B=20 \text{ mV s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$.

En la figura 3.41 se observa que, el dominio de electroactividad de la mezcla LI + exceso de 2-hidroxi etilamina es mayor que el del LI puro. El límite anódico es prácticamente el mismo para ambos sistemas, mientras que, el límite catódico en el sistema con exceso de amina es 0.285 V mayor que el límite catódico del líquido iónico puro. Los procesos que dominan ambos sistemas son explorados a continuación.

En la figura 3.42 correspondiente al dominio de electroactividad del líquido iónico puro y sus mezclas con agua, es posible observar que el ΔE cuando se emplea oro policristalino es bajo (0.93 V para LI puro) en comparación con el GC (3.45 para LI puro). La reducción del ΔE puede atribuirse a que en el caso del oro no se están llevando las reacciones propuestas para el electrodo de GC.

En la figura 3.42 se presentan los dominios hasta un potencial anódico de 0.4 V, incrementando éste potencial hasta 1.4 V, se observa el proceso que domina en el

electrodo de oro para el líquido iónico puro (Fig. 3.42). En la figura 3.42 se aprecia la adsorción de iones formiatos, además cuando se realizó el experimento se observó la presencia de burbujas, lo cual es un indicativo de la posible formación de CO_2 .

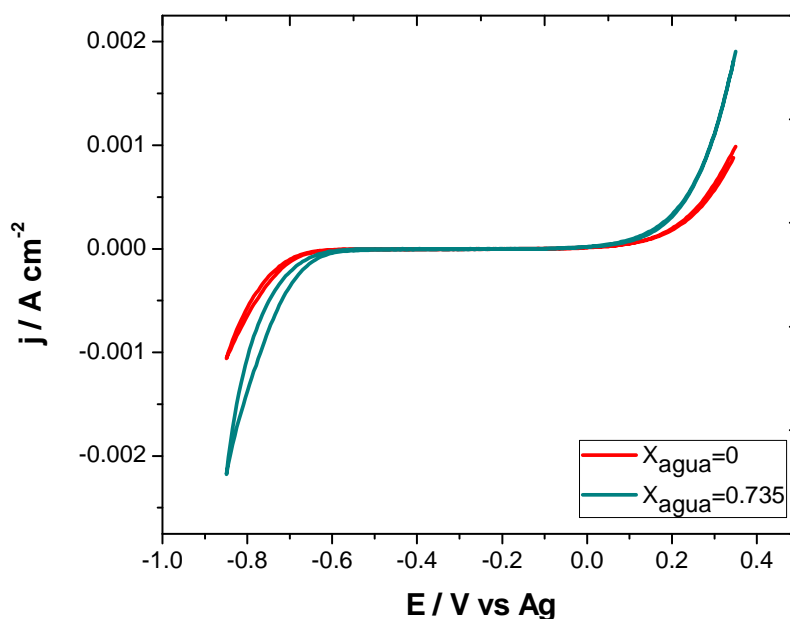
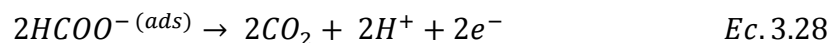


Fig.3.42. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Para la reacción de oxidación se contempla que la adsorción y la formación de CO_2 son llevadas simultáneamente (en el transcurso del experimento se observa la formación de burbujas a potenciales de 0.5 V hasta 1.4 V que es límite anódico impuesto). Después de la adsorción de iones formiato y de la formación de CO_2 , se observa también en la figura 3.42 la desorción de iones formiatos.

Tabla 14. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, j_L= 50 μA cm⁻².

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-0.7065	0.228	0.9345
0.02263	-0.6678	0.2281	0.8959
0.10377	-0.7464	0.3032	1.0496
0.18802	-0.6679	0.2232	0.8911
0.31653	-0.6763	0.2132	0.8895
0.48085	-0.6813	0.2432	0.9245
0.73536	-0.7013	0.2082	0.9095

De la figura 3.43 y de acuerdo a la literatura sobre adsorción de formiatos [78], se plantean las siguientes reacciones que están predominando en el sistema del líquido iónico puro:

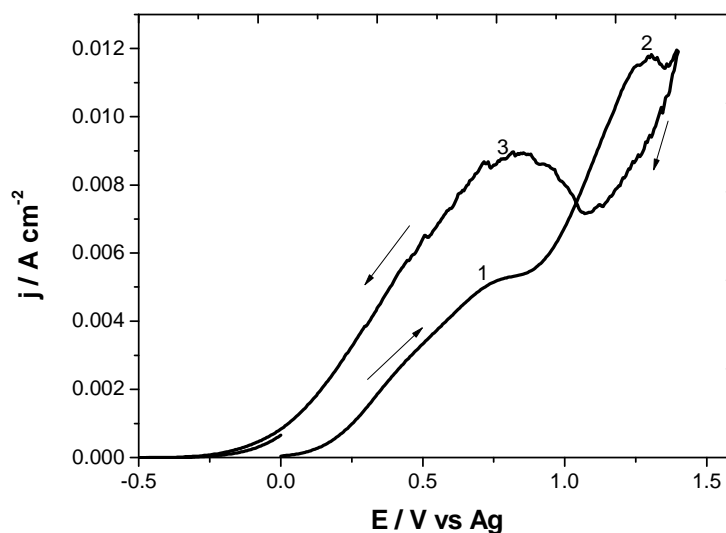


Fig.3.43. Voltamperometría cíclica del [2-HEAF] puro empleando ET de oro policristalino a una VB=20 mV s⁻¹, T=25°C. 1) Adsorción de formiatos, 2) formación de CO₂, 3) desorción de formiatos.

La reacción catódica propuesta es la formación de hidrógeno (en la experimentación se observa la formación de burbujas en potenciales catódicos a partir de -0.65 V). No se tiene experimentación suficiente para determinar si la reducción de hidrógeno es de los protones liberados en la oxidación, o si son los protones del catión amonio.

En la tabla 14 se observa que el efecto del agua en el sistema {[2-HEAF] + [agua]} es de una disminución de 0.025 V en el ΔE del líquido iónico puro hasta la fracción molar más alta de agua analizada. La participación del agua en la reacción no se ha determinado, sin embargo, se contempla el efecto de la resistencia de la solución, desde el punto de vista de la variación en la conductividad del sistema (3.445 mS cm⁻¹ del LI puro hasta 57.2 mS cm⁻¹ para la fracción molar de agua más alta estudiada), así como variaciones en los niveles de acidez del sistema.

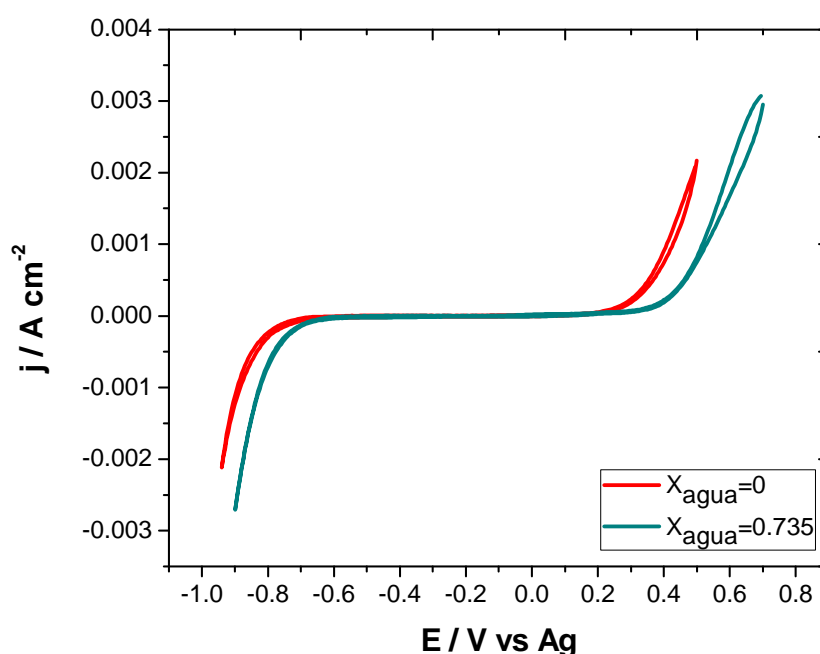


Fig.3.44. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua, empleando ET=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, $VB=20$ mV s⁻¹, $T=25^{\circ}\text{C}$.

En la figura 3.44 se observa un desplazamiento de los potenciales anódicos y catódicos de la mezcla {[2-HEAF + [ETA]} con la adición de agua, manteniéndose constante el ΔE . Los desplazamientos de los potenciales pueden atribuirse a la

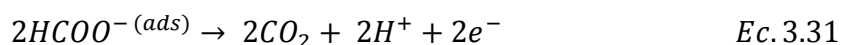
modificación en los niveles de acidez al pasar de un sistema sin agua, a uno con una relativa alta concentración de agua ($X=0.735$).

Tabla 15. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=oro policristalino, EA=Pt, ER=Ag, $V_B=20 \text{ mV s}^{-1}$, $j_L=50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-0.933	0.288	1.221
0.02263	-0.926	0.283	1.209
0.10377	-0.927	0.27	1.197
0.18802	-0.928	0.262	1.19
0.31653	-0.926	0.26	1.186
0.48085	-0.93	0.265	1.195
0.73536	-0.947	0.273	1.22

En la tabla 15 se observa que las variaciones en el dominio de electroactividad son menores a 25 mV para todas las fracciones molares de agua analizada, lo cual puede atribuirse a diversos factores, inclusive un cambio en la distancia de los electrodos por ejemplo. Se realizó una ampliación en el potencial anódico del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} con la finalidad de determinar el proceso en cuestión (Fig.3.45). Se plantean las siguientes reacciones que posiblemente se encuentran dominando éste sistema.

Reacción anódica.



Reacción catódica.



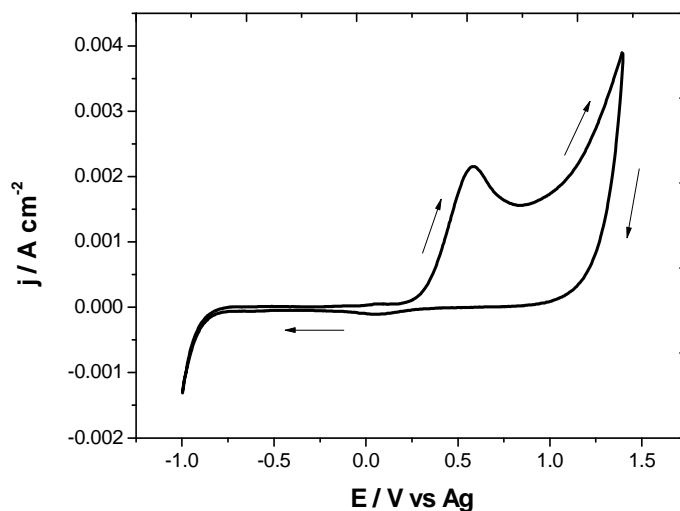


Fig.3.45. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA]} en ausencia de agua, empleando oro policristalino como electrodo de trabajo.

En la figura 3.45 se aprecia la adsorción de los iones formiatos (1), para producir a continuación CO_2 (2), en la figura 3.43 fue posible observar la desorción de los iones formiatos, mientras que, para el presente sistema no ha sido posible debido a factores como una viscosidad menor (223 cP para LI puro y 65.5 cP para el sistema {[2-HEAF] + [ETA]}), otro factor sería la existencia de mejor humectación para éste sistema. Se plantea la reducción de protones (se observa la formación de burbujas), pero se desconoce si son los protones liberados en la oxidación o los del catión los que se encuentran reduciéndose.

3.7.3 Dominio de electroactividad empleando acero 304.

Se han empleado los aceros 304, 310 y 321 en electrodeposiciones de níquel, zinc y aluminio [79-80] en medio acuoso. Actualmente, se realizan depósitos de níquel y cromo dentro del grupo de trabajo de LIs del CIDETEQ S.C., con la finalidad de utilizar los LIs como medios de reacción ambientalmente amigables.

Para el caso del acero 304, se determinaron los dominios de electroactividad de los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, se compararon estos dos sistemas en ausencia de agua (Fig.3.46) para analizar el efecto del exceso de 2-hidroxi etilamina en el dominio de electroactividad; también se determinó el efecto del agua en ambos sistemas (Fig. 3.47 y 3.48, respectivamente).

Se presentan las tablas donde se muestra el efecto del agua para los dos sistemas bajo estudio (Tabla 16 y 17) manteniendo las mismas condiciones de trabajo y montaje de celda empleados en los electrodos de oro y de carbón vítreo.

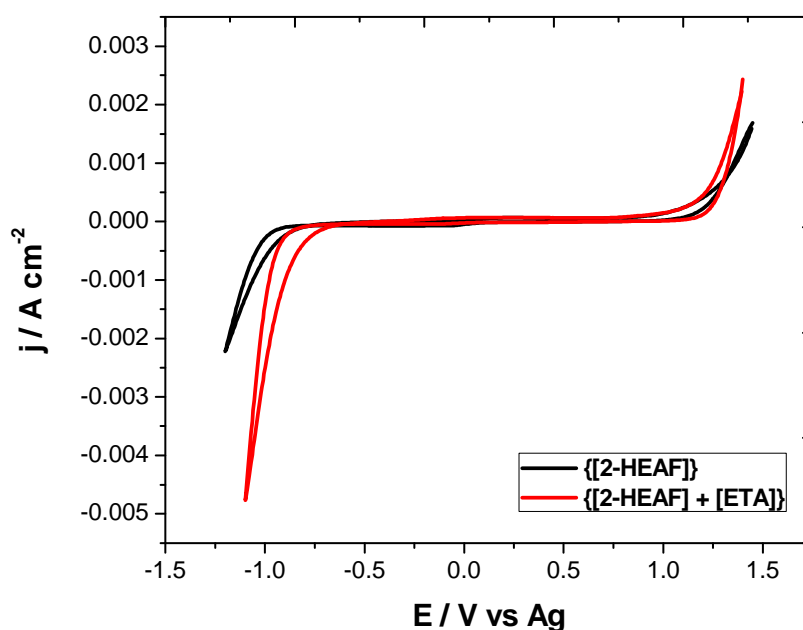


Fig.3.46. Comparación del dominio de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

De la figura 3.46 se puede observar que el efecto que tiene el exceso de 2-hidroxi etilamina en el líquido iónico es sobre la reducción del potencial catódico en 0.2 V, mientras que no tiene efecto significativo en el potencial anódico. La reducción del dominio de electroactividad puede deberse a la modificación de los niveles de acidez del LI puro por efecto de la adición de la ETA.

En la figura 3.47 se observa una disminución del ΔE del LI puro debido a la adición de agua. El incremento en las corrientes anódicas y catódicas se debe a que los potenciales seleccionados se mantuvieron constantes tanto para el LI puro como para las diferentes adiciones de agua. De la tabla 16 se determina que la disminución del potencial anódico es de 0.155 V con la fracción molar de agua adicionada de 0.735, mientras que el potencial catódico es reducido en 0.13 V. De igual manera se considera que, los cambios en los niveles de acidez como de la resistencia de la

solución por efecto de la adición de agua, producen la disminución en los dominios de electroactividad del líquido iónico puro.

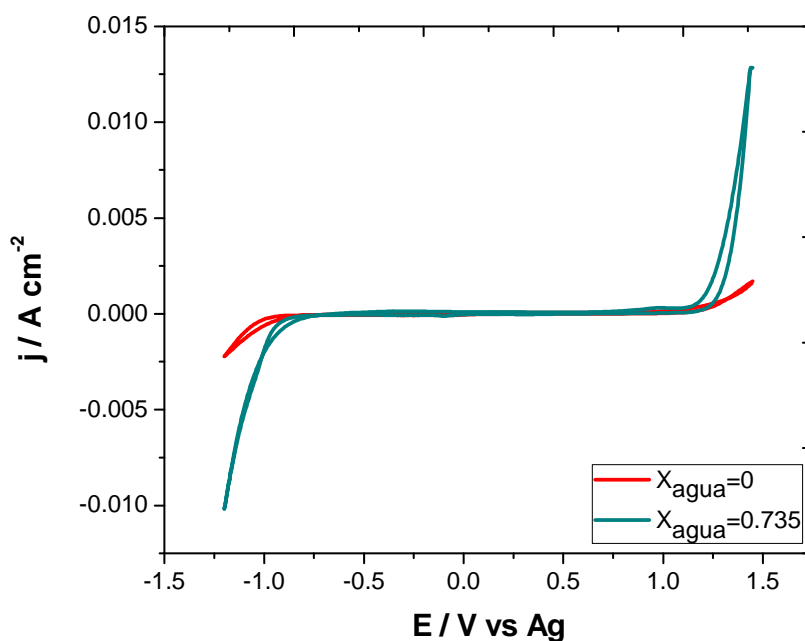


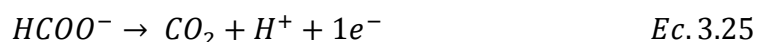
Fig.3.47. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

Tabla 16. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, jL= 250 μA cm⁻².

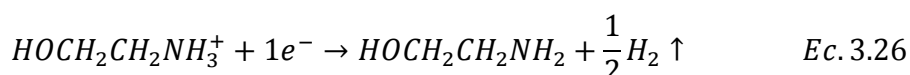
X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-1.129	1.404	2.533
0.02263	-1.159	1.424	2.583
0.10377	-1.124	1.429	2.553
0.18802	-1.064	1.439	2.503
0.31653	-1.029	1.374	2.403
0.48085	-1.004	1.324	2.328
0.73536	-0.9993	1.249	2.2483

En la experimentación se observó la producción de gases tanto en el ánodo como en el cátodo para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. Es por ello que se plantean las siguientes reacciones que ocurren en ambos sistemas:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



No se contempla la oxidación del acero 304, debido a que los productos de oxidación de éste material son preferencialmente óxidos de hierro [79]. Además durante la experimentación no se observaron la formación de precipitados.

Se plantea la reducción del ión amonio debido a que la energética para la reducción de una amina es mayor que la de su ácido conjugado [ref]. No se cuenta con experimentación necesaria para determinar lo anterior, además de que existe la posibilidad de la reducción de los protones generados en el ánodo.

En la figura 3.48 se observa una disminución del ΔE del sistema {[2-HEAF] + [ETA]} por efecto de la adición de agua, además de un incremento en las corrientes anódica y catódica, esto es debido a que los potenciales límite se mantuvieron constantes tanto para el sistema sin agua, como para el sistema con las diferentes concentraciones de agua. De la tabla 17 se determina que el potencial anódico se disminuye en 0.1 V al pasar del sistema con agua al sistema con una fracción molar de 0.735 de agua adicionada. Mientras que el potencial catódico se disminuye de igual manera en 0.1 V. La disminución de los potenciales y por ende, del dominio de electroactividad puede deberse a los cambios en los niveles de acidez, de la conductividad y de la viscosidad del medio por efecto de la adición de agua.

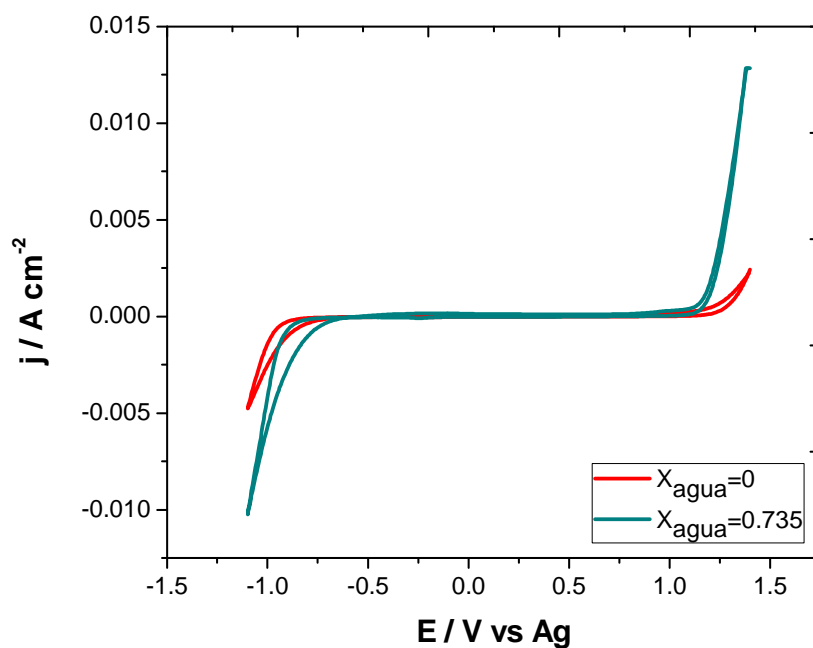


Fig.3.48. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

Tabla 17. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A304, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, jL= 250 μA cm⁻².

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-0.898	1.284	2.182
0.02263	-0.881	1.28	2.161
0.10377	-0.872	1.271	2.143
0.18802	-0.863	1.254	2.117
0.31653	-0.86	1.21	2.07
0.48085	-0.859	1.193	2.052
0.73536	-0.798	1.184	1.982

3.7.4 Dominio de electroactividad empleando acero 310.

Se determinaron los dominios de electroactividad empleando acero 310; se compararon los sistemas que contienen el líquido iónico puro y líquido iónico con exceso de 2-hidroxi etilamina en ausencia de agua (Fig.3.49) para determinar la influencia del exceso en el dominio de electroactividad, manteniendo las mismas condiciones de trabajo empleadas en los electrodos analizados anteriormente. Se muestran también los voltamperogramas para los sistemas ya mencionados con la adición de agua (Fig.3.50 y 3.52).

Al igual que con el acero 304, no fue posible la determinación del dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}, debido a la probable oxidación del acero, ya que al introducir el electrodo en éste sistema, se apreciaba la formación de una capa de óxido.

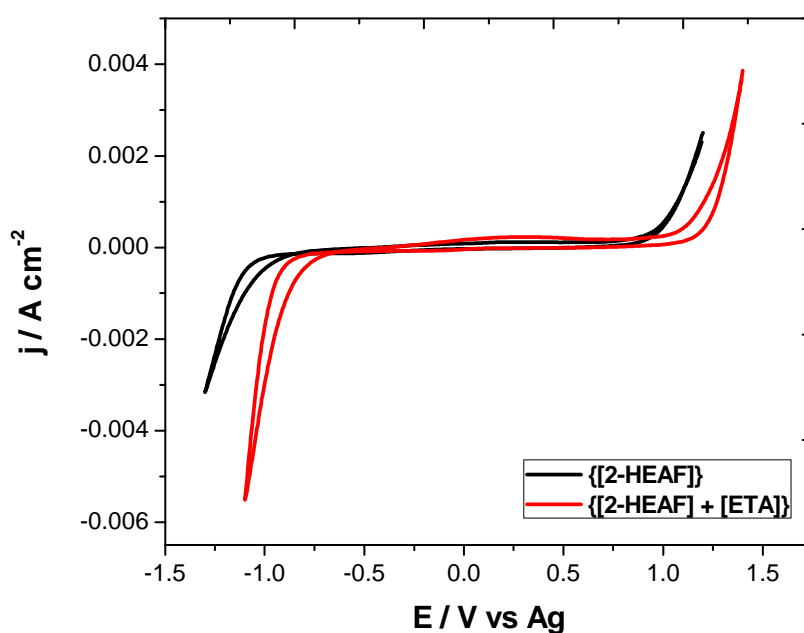


Fig.3.49. Comparación del dominio de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

En la figura 3.49 se observa un desplazamiento del dominio de electroactividad al pasar del LI puro al LI con exceso de ETA. De la tabla 18 y 19 se determina que el ΔE para el LI puro es de 2.274 V mientras que para el sistema con exceso de ETA es de

2.226 V. A diferencia del electrodo de acero inoxidable 304 (donde es mayor el desplazamiento del potencial catódico que el anódico), se observa que en el 310 ocurre un desplazamiento tanto de los potenciales anódicos como catódicos. Para el caso del potencial anódico éste se desplaza 0.165 V hacia la derecha, mientras que el potencial catódico se desplaza 0.213 V. La modificación de los niveles de acidez, como la viscosidad y resistencia de la solución del medio pueden ser algunos de los efectos que causan estos desplazamientos.

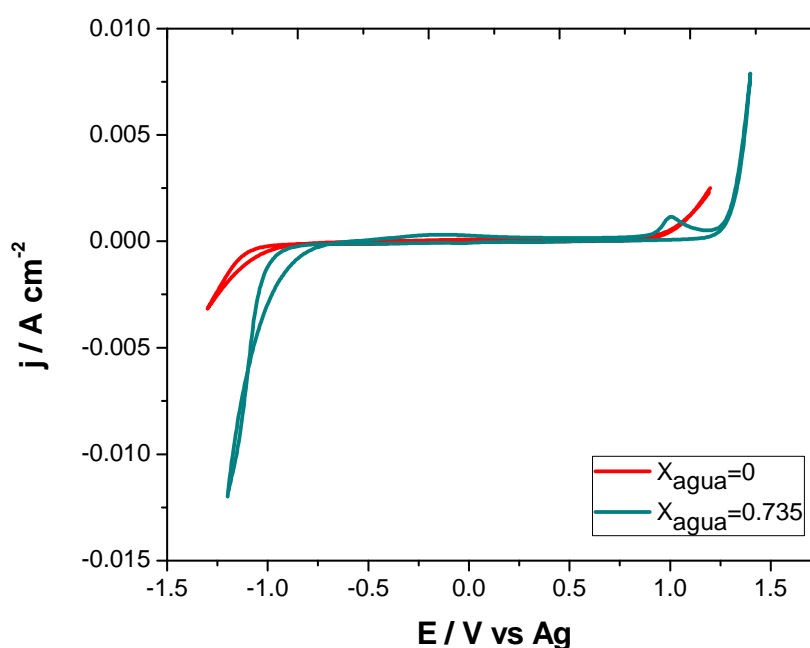


Fig.3.50. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

En la figura 3.50 se observa un desplazamiento de los potenciales catódicos y anódicos por efecto de la adición de agua. De la tabla 16 se determina que el ΔE del líquido iónico se disminuye en 0.066 V con la adición de una fracción molar de 0.735 de agua adicionada. El potencial anódico se desplaza 0.178 V hacia la derecha mientras que el potencial catódico se desplaza 0.244 V. En la figura también se observa que con la adición de agua aparece una señal a un potencial de 1 V.

En la figura 3.51 se muestra un acercamiento realizado a la figura 3.50 en un rango de potenciales de 0.9 a 1.5 V. En la figura se muestra que con la adición de agua en altas

fracciones molares (a partir de una fracción de 0.48) aparece una nueva señal ubicada en 1.1 V para una fracción de 0.48 y en 1 V para una fracción de 0.735 de agua adicionada. Se desconoce la naturaleza de la señal, aún sin embargo se puede observar que ésta señal no es una reacción limitante para el sistema, donde, el objetivo de la sección de propiedades electroquímicas es la determinación de los potenciales limitantes para los diferentes sistemas y materiales analizados.

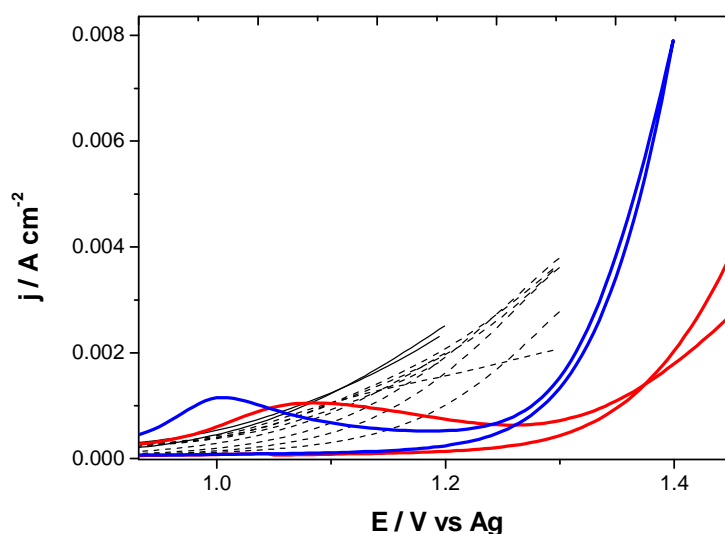


Fig.3.51 VC del sistema {[2-HEAF] + [agua]} donde se aprecia el comportamiento del sistema con una fracción molar de agua de 0.48 (línea roja) y de 0.735 (línea azul).

Durante la experimentación en el electrodo de acero inoxidable 310 se observaron la presencia de burbujas tanto en el ánodo como en el cátodo, en los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. No se cuenta con experimentación con técnicas como DEMS para la determinación de la naturaleza de los gases formados, pero se consideran las mismas reacciones presentadas en el electrodo 304, debido a la evolución de gases. Se descarta de igual manera la reducción de la amina, debido a que, como se ha mencionado anteriormente de acuerdo a la literatura la energética necesaria para reducirla es muy alta, por lo que es más probable la reducción del ión amonio debido a una menor energética necesaria para su reducción.

El efecto del agua para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} en el desplazamiento de los potenciales anódicos y catódicos es debido posiblemente a la variación en los niveles de acidez del sistema.

Tabla 18. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A310, EA=Pt, ER =Ag, VB=20 mV s⁻¹, jL= 200 μA cm⁻².

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-1.15	1.124	2.274
0.02263	-1.119	1.158	2.277
0.10377	-1.059	1.145	2.204
0.18802	-1.024	1.141	2.165
0.31653	-1.011	1.132	2.143
0.48085	-0.998	1.288	2.286
0.73536	-0.906	1.302	2.208

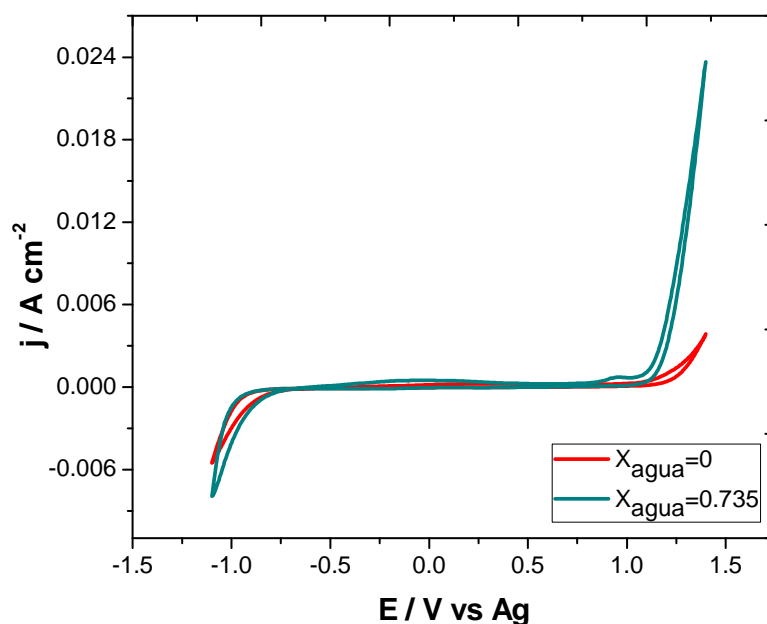


Fig.3.52. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

En la figura 3.52 se observa que el potencial anódico se ve disminuido en mayor proporción que el catódico. De acuerdo a la tabla 17 el ΔE disminuye 0.183 V con la adición de agua al sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. También de la tabla 19 se determina que el potencial anódico disminuye en 0.152 V, mientras que, el potencial

catódico se ve disminuido en 0.031 V con una fracción molar de agua adicionada de 0.735. El incremento en la corriente anódica es debido a que los potenciales límites se mantuvieron constantes para todas las mezclas.

Tabla 19. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A310, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, jL= 200 μA cm⁻².

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-0.937	1.289	2.226
0.02263	-0.928	1.28	2.208
0.10377	-0.924	1.302	2.226
0.18802	-0.915	1.284	2.199
0.31653	-0.902	1.275	2.177
0.48085	-0.928	1.197	2.125
0.73536	-0.906	1.137	2.043

3.7.5 Dominio de electroactividad empleando acero 321.

Se emplea acero 321 como electrodo de trabajo manteniendo las mismas condiciones de operación para el carbón vítreo. Se comparan los dominios de electroactividad del líquido iónico puro y de su mezcla con un exceso de 2-hidroxi etilamina en ausencia de agua (Fig.3.53). Se determinaron los dominios de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} (Fig.3.54 y 3.55, respectivamente).

En la figura 3.53 se observa un desplazamiento de los potenciales anódicos y catódicos del sistema {[2-HEAF] + [ETA]} con referencia en los potenciales del LI puro. De la tabla 20 y 21 se determina que el potencial anódico del sistema con exceso de ETA se desplaza 0.477 V hacia potenciales catódicos con referencia al potencial anódico del LI puro. El potencial catódico del sistema con exceso de ETA se desplaza 0.243 V hacia potenciales más negativos con referencia al potencial catódico del LI puro. Estos desplazamientos pueden ocurrir debido a las variaciones en los niveles de

acidez, así como de la modificación de la resistencia de la solución y efecto de la disminución de la viscosidad.

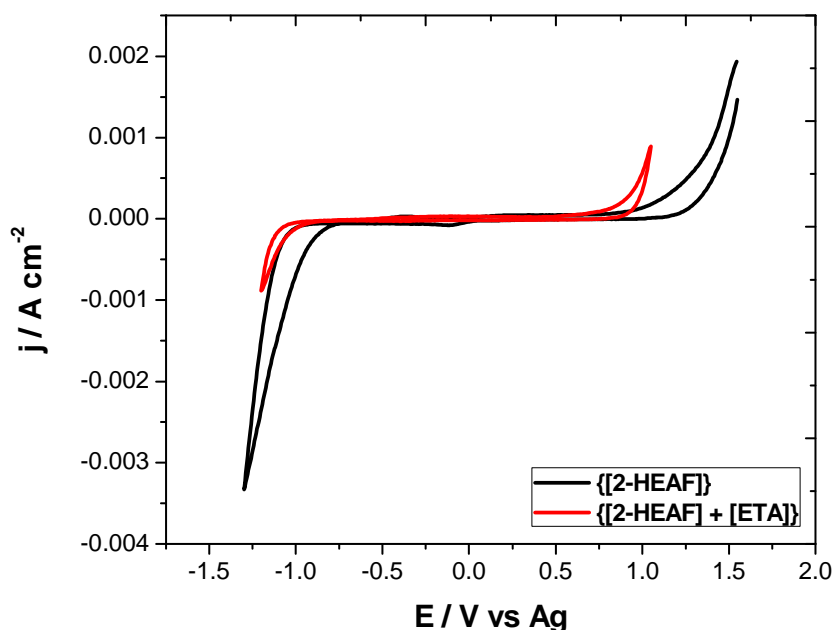
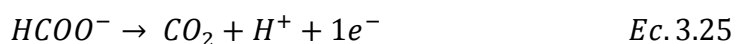


Fig.3.53. Comparación del dominio de electroactividad para los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

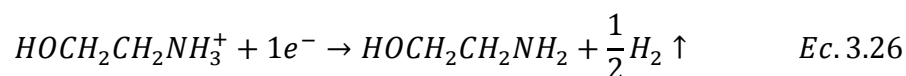
En la figura 3.54 se observa una disminución del ΔE del LI puro con la adición de agua, para una fracción molar de agua de 0.735 el ΔE es reducido en 0.434 V. de la tabla 20 se observa que el potencial anódico del LI puro disminuye 0.291 V con la adición de una fracción molar de agua de 0.735, el potencial catódico o límite catódico disminuye en 0.15 V. la disminución de los potenciales límite puede atribuirse de igual manera, a los cambios en niveles de acidez, y resistencia del medio, ya que, como se observa en la figura 3.54 no se observan reacciones adicionales.

El proceso que se considera se encuentra dominando los sistemas {[2-HEAF] + [agua]} y {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, son la oxidación del anión así como la reducción del catión:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



De igual manera, se observa la evolución de gases tanto en el sentido de oxidación como en el de reducción, es por ello que se plantean las reacciones anteriormente mencionadas. En la evolución de hidrógeno se plantea la reducción del ión amonio, sin embargo, se carece de experimentación adicional para determinar si son los protones liberados en la oxidación o si realmente los cationes son los que se encuentran reduciendo.

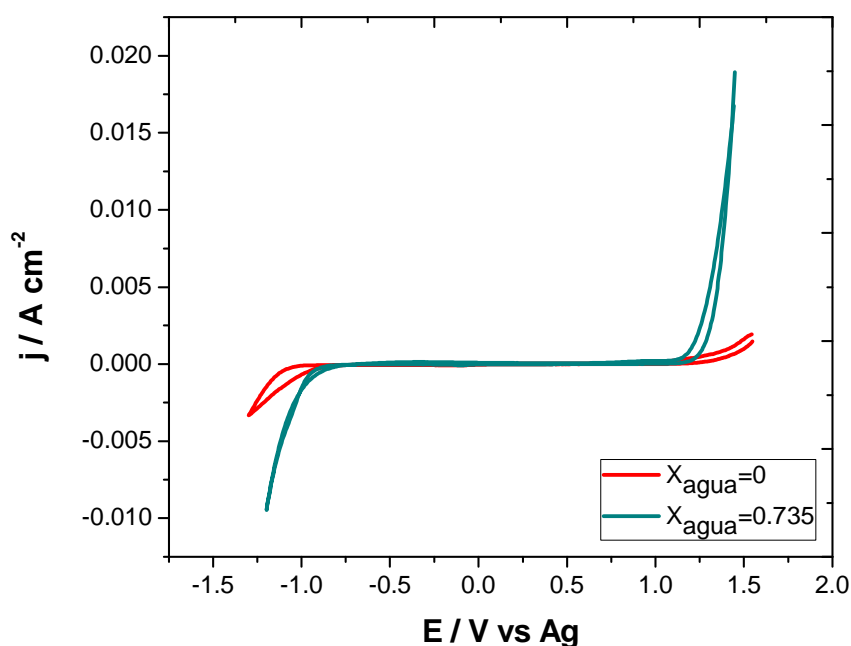


Fig.3.54. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

En la figura 3.55 se observa que el efecto de la adición de agua en el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} es principalmente en la reducción del potencial catódico. De la tabla 21 se puede determinar que el potencial anódico es reducido en 0.05 V, mientras que el potencial catódico disminuye 0.194 V por efecto de la adición de agua en una fracción molar de 0.735. Se considera que las reacciones que predominan en el LI puro, también predominan en el sistema con exceso de ETA y de agua, donde la

adición de estos compuestos únicamente tiene un efecto en la disminución de los potenciales límites por efecto de las variaciones en los niveles de acidez, así como del incremento de la conductividad y disminución de la viscosidad, lo cual se ha descrito para el electrodo de GC.

Tabla 20. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A321, EA=Pt, ER =Ag, VB=20 mV s⁻¹, jL= 100 μA cm⁻².

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-1.15	1.527	2.677
0.02263	-1.05	1.82	2.87
0.10377	-1.08	1.611	2.691
0.18802	-1.065	1.532	2.597
0.31653	-1.042	1.447	2.489
0.48085	-1.028	1.341	2.369
0.73536	-1.007	1.236	2.243

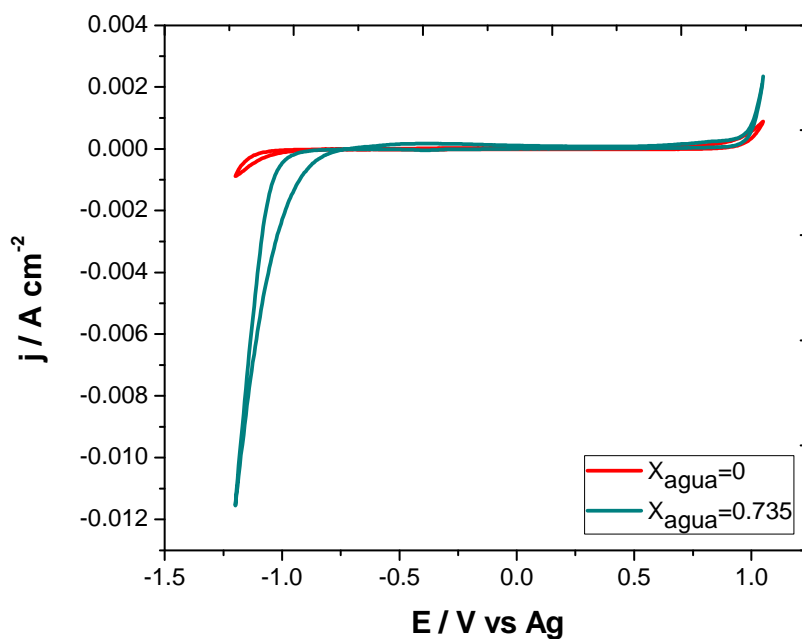


Fig.3.55. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}, en función de la concentración en fracción molar de agua. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, T=25°C.

Tabla 21. Parámetros electroquímicos obtenidos para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]} mediante voltamperometría cíclica a 25°C. ET=A321, EA=Pt, ER=Ag, VB=20 mV s⁻¹, jL= 100 μA cm⁻².

X (agua)	EC	EA	ΔE
0	-1.393	1.05	2.443
0.02263	-1.376	1.037	2.413
0.10377	-1.298	1.015	2.313
0.18802	-1.275	1.024	2.299
0.31653	-1.25	1.02	2.27
0.48085	-1.211	1.007	2.218
0.73536	-1.199	1.001	2.2

3.7.6 Dominios de electroactividad comparados por sistema.

En los temas anteriores (3.7.1-3.7.5) se presentaron en diversas figuras el dominio de electroactividad del líquido iónico en diferentes materiales, además de las mezclas con sus precursores y adicionando cantidades controladas de agua a los sistemas para determinar el efecto en el ΔE. A continuación se hace un resumen de los dominios de electroactividad del líquido iónico puro (Fig.3.56) así como de la mezcla líquido iónico + 2-hidroxi etilamina (Fig.3.57) en ausencia de agua, no se presentan los resultados del LI con exceso de ácido fórmico debido a que la selección de electrodos es muy limitado.

De la figura 3.56 se puede observar que el dominio de electroactividad del líquido iónico formiato 2-hidroxi etilamonio depende fuertemente de la naturaleza del material. Donde el ΔE sigue el siguiente orden: GC>A321>A304>A310>Au policristalino con ventanas de 3.45, 2.677, 2.533, 2.226 y 0.935 V respectivamente.

Las reacciones que dominan los procesos en los diferentes materiales han sido propuestas, donde la adsorción de iones formiatos en el caso del oro policristalino, produce una disminución significativa del dominio de electroactividad reduciéndose aproximadamente 2.5 V en comparación con el GC.

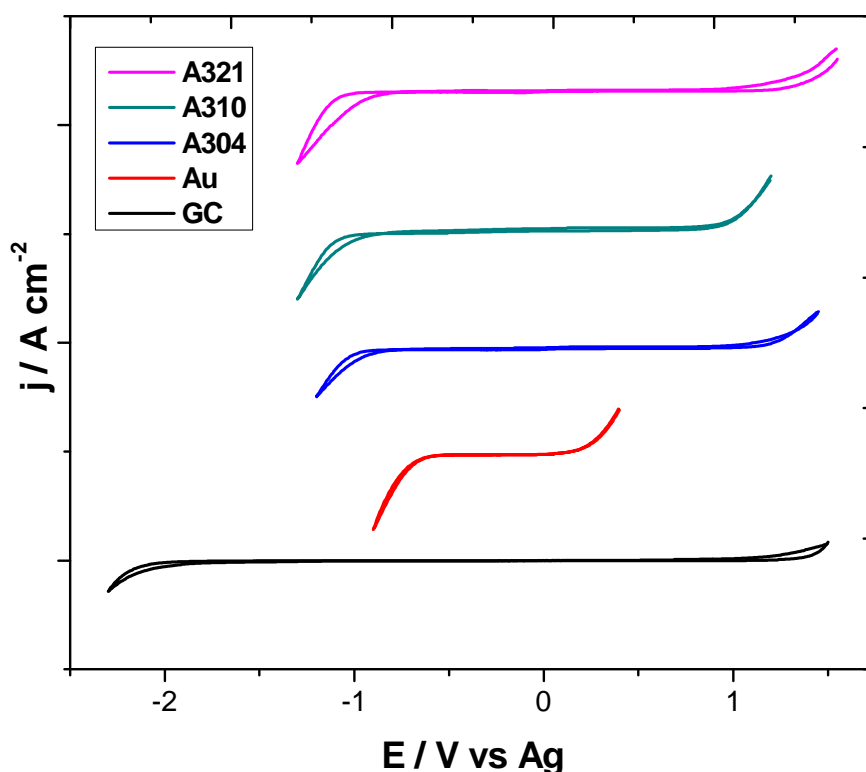


Fig.3.56. Dominio de electroactividad del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio puro empleando diferentes electrodos de trabajo.

En la figura 3.57 se muestran los dominios de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA]} empleando diferentes materiales como electrodos de trabajo. Donde el ΔE sigue la siguiente tendencia $GC > A321 > A310 > A304 > Au$ los cuales presentan 3.211, 2.443, 2.226, 2.182 y 1.221 V, respectivamente. Se observa, que el dominio de electroactividad depende de la naturaleza del material. La ventana tan baja del oro en comparación al carbón vítreo es debido a que en este sistema ocurre también la adsorción de iones formiato.

Independientemente del oro, se observa que la diferencia del potencial anódico para los aceros y el carbón vítreo es menor a 0.4 V, mientras que para el caso del potencial catódico es aproximadamente de 1 V.

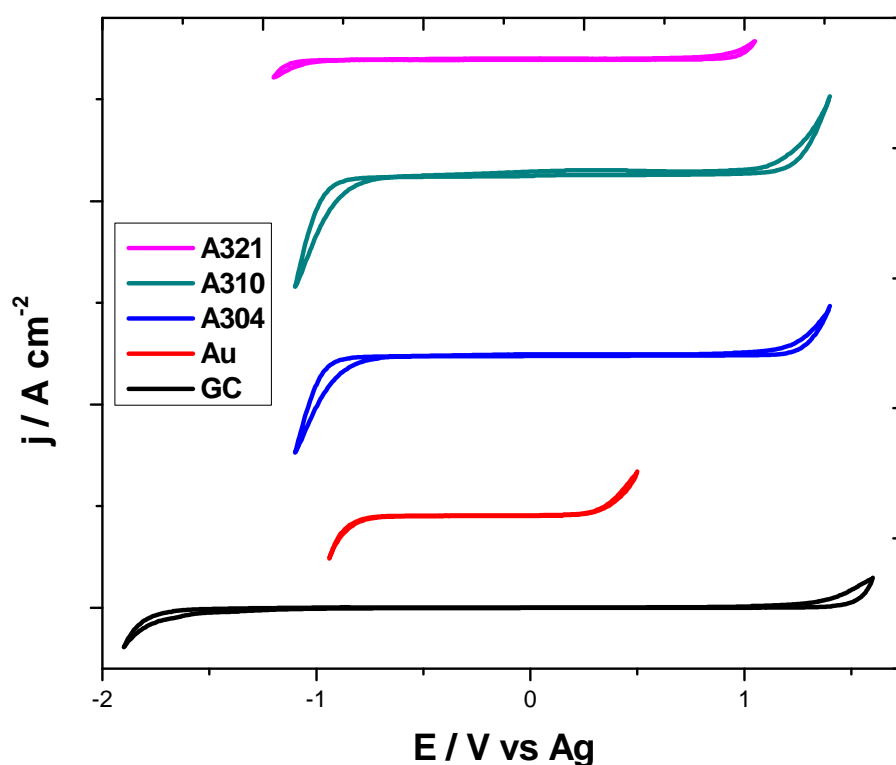


Fig.3.57. Dominio de electroactividad del sistema {[2-HEAF] + [ETA]} en ausencia de agua, empleando diferentes electrodos de trabajo.

Desde el punto de vista del grafico de Walden el LI puro es considerado como “líquido iónico pobre”, pero con las adiciones de los precursores y del agua pueden ser considerados “líquidos iónicos buenos”, debido al incremento de la conductividad relacionada a la disminución de la viscosidad del líquido iónico puro. La determinación de los dominios de electroactividad se realizó para analizar el efecto de los precursores y del agua en el dominio del líquido iónico puro. A través de los temas 3.7.1-3.7.5, se han cuantificado las disminuciones de los dominios por efecto de éstos compuestos, a través del empleo de diferentes materiales como electrodos de trabajo, lo cuales fueron seleccionados debido a su empleo dentro del grupo de trabajo de líquidos iónicos del CIDETEQ S.C. LA relativa baja disminución del dominio de electroactividad del carbón vítreo por ejemplo, cuya disminución es inferior a 0.27 V con la adición de agua a una fracción molar de 0.735, permite emplear el agua como cosolvente, obteniendo como ventaja el tener un medio de reacción con una conductividad hasta 15 veces mayor que la del líquido iónico puro.

3.8 Determinación de coeficientes de difusión del par redox Fc/Fc^+ en el sistema $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{agua}]\}$.

Se determinaron los coeficientes de difusión en el sistema $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{agua}]\}$, para analizar su relación con la viscosidad del medio. Una de las ventajas que tiene el líquido iónico ante las soluciones acuosas clásicas, es que no existe la necesidad de emplear un electrolito soporte, esto es debido a su conductividad iónica intrínseca.

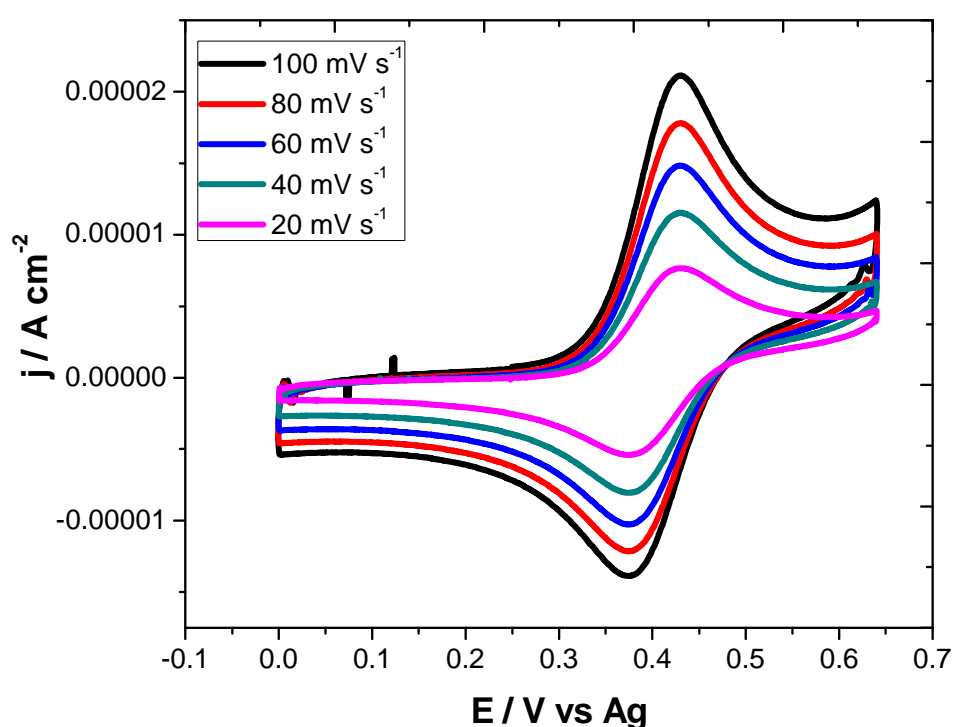


Fig.3.58. VC del par redox Fc/Fc^+ a una concentración de ferroceno de ~ 2.16 mM, en $[2\text{-HEAF}]$ a diferentes velocidades de barrido. ET=GC, EA=Pt, ER=Ag, $T=25^\circ\text{C}$.

Se realizó voltamperometría cíclica para determinar el comportamiento del ferroceno en el líquido iónico; se realizaron mediciones variando la velocidad de barrido y la concentración de agua del sistema $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{agua}]\}$, manteniendo constante la concentración de ferroceno en el sistema. Para determinar los coeficientes de difusión se trabajó con la teoría de Nernst para soluciones acuosas, las cuales de acuerdo a autores como Nagy y Wu [78, 81], mencionan que puede ajustarse a los sistemas no

acuosos; los coeficientes de difusión se calcularon mediante la ecuación de Randles-Sevcik (Ec.3.27).

$$i_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD_0^{1/2}C_0^*v^{1/2} \quad \text{Ec. 3.27}$$

Para el líquido iónico sin adiciones de agua, se determinaron las corrientes de pico del par redox Fc/Fc^+ a diferentes velocidades de barrido (Fig.3.58) empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo; se grafica la corriente de pico catódica y anódica en función de la velocidad de barrido a la un medio, con la finalidad de corroborar que se estuviera trabajando en un sistema controlado por difusión (Fig.3.59), (Apéndice B).

Donde ΔE_p se calcula a partir de:

$$\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} \quad \text{Ec. 3.28}$$

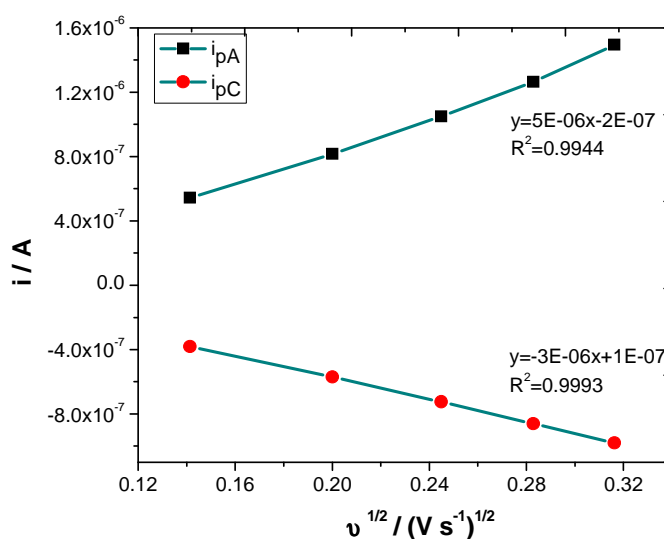


Fig.3.59. Corrientes de pico catódicas (i_c) y anódicas (i_a) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, empleando un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro.

E_{pA} es el potencial de pico anódico y E_{pC} es el potencial de pico catódico.

De la figura 3.56 es posible observar que existe una relación lineal entre las corrientes de pico catódicas anódicas en función de la velocidad de barrido, así como la pendiente tiene un valor aproximado a la unidad, lo cual es un indicativo de que el

proceso se encuentra controlado por difusión. Además de que los ΔE_p (Ec. 32) son inferiores a 59 mV/n, y prácticamente no varían con la velocidad, por lo que se puede considerar un sistema cuasi-reversible (Tabla 22).

Tabla 22. ΔE_p en función de la velocidad de barrido.

Velocidad de barrido (mV s^{-1})	ΔE_p (mV)
100	54.3
80	55.6
60	54
40	56.2
20	58.2

Donde i_p es la corriente de pico en A, n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo en cm^2 , D_0 es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C_0 es la concentración de la especie en mol cm^{-3} , y ν es la velocidad de barrido en mV s^{-1} .

Tabla 23. Coeficientes de difusión empleando ferroceno a diferentes concentraciones de agua en el sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

X agua	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
0	1.71E-08
0.1	2.05E-08
0.2	2.34E-08
0.3	3.73E-08
0.4	4.37E-08
0.5	4.86E-08
0.6	5.22E-08
0.7	6.66E-08

Se presentan a continuación los coeficientes de difusión en función de la concentración de agua (Tabla 23) en el sistema {[2-HEAF] + [agua]} (Fig.3.60). De la figura 3.60 es posible determinar una ecuación que relaciona la concentración de agua

con el coeficiente de difusión del ferroceno, con una $R^2=0.9687$. La ecuación únicamente aplica para el sistema de LI puro, no se ha podido relacionar con algún fenómeno en específico como en el caso de la ecuación propuesta para la densidad.

También en la figura 3.60 se observa un comportamiento no lineal para las variaciones de los coeficientes de difusión en función de la concentración en fracción molar de agua adicionada, es posible considerar el efecto de la viscosidad del medio en los coeficientes de difusión, además de las interacciones que ocurren en el medio (ión-ión, ión-dipolo, enlaces por puente de hidrógeno, etc.).

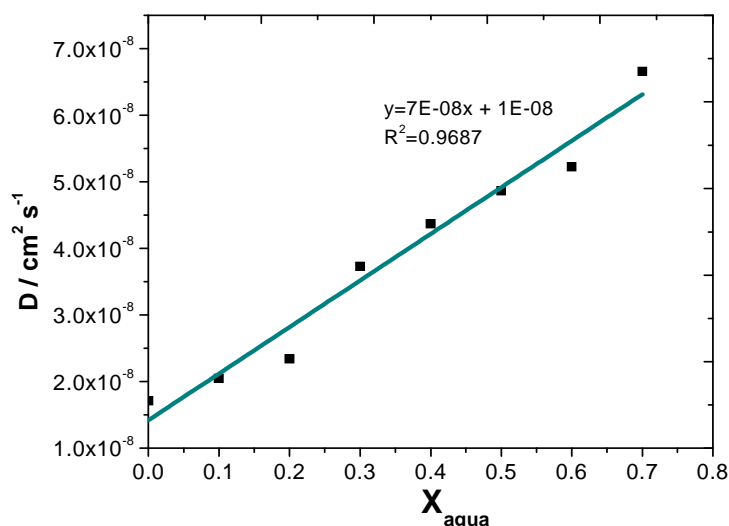


Fig.3.60. Coeficientes de difusión del ferroceno en función de la concentración del agua adicionada (en fracción molar) del sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

De la tabla 23 se observa que los valores de los coeficientes se encuentran del orden de 10^{-8} , donde el efecto del agua no es muy marcado, ya que en la fracción molar de agua adicionada de 0.7, se esperaba, de acuerdo a la viscosidad del medio (7.5 cP) una disminución del coeficiente de difusión de 2 órdenes de magnitud, ya que en medio acuso (viscosidad de ~1 cP) se tienen coeficientes de difusión del orden 10^{-6} , se desconocen los fenómenos que pueden estar ocurriendo que impiden que los coeficientes de difusión disminuyan de acuerdo a lo esperado.

- CAPITULO 4-

CONCLUSIONES

El objetivo del proyecto era evaluar la influencia de la composición en propiedades fisicoquímicas, químicas y electroquímicas del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio y el efecto de la adición de los precursores y agua. Se puede concluir a partir de los experimentos realizados:

I. Sobre la síntesis:

Es posible sintetizar el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio a partir de una reacción cuantitativa de ácido fórmico y 2-hidroxi etilamina. La formación del líquido iónico ha sido confirmada mediante experimentos de ^1H RMN y ^{13}C RMN.

Los desplazamientos químicos de los protones del ión amonio en conjunto con el protón lábil del grupo hidroxilo por efecto de la adición de agua siguen una tendencia lineal, la cual mediante una $R^2=0.9663$ obedece la ecuación $\delta = -3.1988X - 8.1622$, es posible predecir el contenido de agua mediante ^1H RMN.

La adición de 2-hidroxi etilamina en exceso al líquido iónico produce únicamente un intercambio protónico rápido entre el ión amonio y la amina, tendiendo a un equilibrio, el cual es dependiente de la concentración de las especies.

El efecto de la adición de ácido fórmico en el líquido iónico es de la formación de un producto secundario observado a fracciones molares superiores a $X>0.70$ de ácido fórmico en el líquido iónico

El líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio es químicamente estable a fuertes oxidantes como el peróxido de hidrógeno.

El líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio tiene un rango de estado líquido de 209.5°C. Donde el punto de fusión se ubica en -79.5 °C, el punto de ebullición a 130°C y el punto de transición vítrea a -90.5°C.

II. Sobre las propiedades fisicoquímicas:

La viscosidad del líquido iónico depende de la composición. El efecto del agua y los precursores es más notable en las variaciones de viscosidad que de densidad y de índice de refracción, con modificaciones de hasta 2 órdenes de magnitud.

Para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} se siguen presentando los efectos del líquido iónico mayoritariamente a concentraciones en fracción molar menores a $X < 0.55$ de agua adicionada. La viscosidad del sistema es disminuida en un 94.8% y la conductividad es incrementada en un 600% al pasar del líquido iónico puro ($X=1$) a una fracción molar ($X=0.45$) donde se consideran predominantes los efectos del líquido iónico (zona rica en líquido iónico).

Los cambios en densidad e índice de refracción del líquido iónico puro no se ven afectados en gran medida por las modificaciones en la composición, hasta una fracción molar de $X=0.45$ de líquido iónico se tiene una variación del 2.66% en densidad y 1.58% en índice de refracción.

Los precursores en exceso en el líquido iónico únicamente tienen un efecto de dilución, disminuyendo su viscosidad en 70.62% en el caso de la 2-hidroxi etilamina ($X_{LI}=0.33$) y en 97.75% en caso del ácido fórmico ($X_{LI}=0.11$), y por ende aumentando su conductividad en de 3.445 a 7.586 y 50.62 mS cm^{-1} , respectivamente.

Se propone un modelo para predecir la densidad de los sistemas empleando la concentración molar del cosolvente obteniéndose para este caso una $r^2 > 0.99$. El modelo no se encuentra reportado en literatura.

III. Sobre las propiedades electroquímicas:

Los dominios de electroactividad del líquido iónico puro dependen fuertemente de la naturaleza del electrodo encontrándose que para el carbón vítreo se tiene un dominio de 3.45 V, mientras que para el oro policristalino es de 0.93 V, para el acero 304 es de 2.533 V, para el acero 310 de 2.274 V y para el acero 321 se tiene un dominio de 2.677 V.

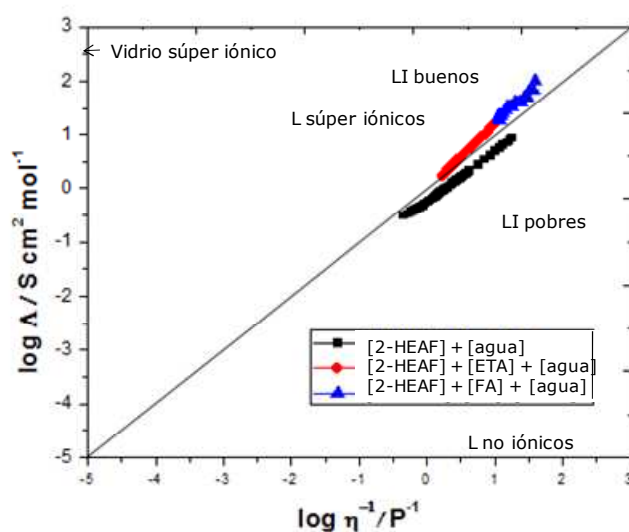
El efecto de la adición de los precursores en exceso produce una reducción en el dominio de electroactividad del líquido iónico puro menor a 0.5 V.

El efecto de la adición de agua al líquido iónico puro, así como a sus mezclas, produce una reducción menor a 0.3 V en el dominio de electroactividad.

IV. Empleo de las mezclas como medio de reacción para aplicaciones electroquímicas.

La composición tiene una influencia combinada y recíproca sobre las propiedades de viscosidad y conductividad y es posible tener mezclas, que de acuerdo al gráfico de Walden se comportan como líquidos iónicos buenos.

En el gráfico de Walden, se determinó que el líquido iónico puro, es considerado "líquido iónico pobre", es decir, que presenta una alta viscosidad y una baja conductividad iónica. Al adicionar los precursores y el agua, se han obtenido medios de reacción con viscosidad y conductividades modulables, que hacen que los sistemas actúen como "líquidos iónicos buenos", haciendo medios de reacción más conductores y con viscosidades similares a las del agua, para su potencial aplicación en áreas electroquímicas.



PERSPECTIVAS.

4.1 Productos de autoprotólisis.

Debido a que el catión 2-hidroxi etilamonio tiene un protón ácido que le confiere un carácter ácido [85], es posible determinar el producto de autoprotólisis que se lleva a cabo en el líquido iónico donde la amina sería la base conjugada del catión, es posible resumir la reacción de tal manera que el catión es el ácido y la amina es la base conjugada, además de que el anión será la base conjugada del ácido fórmico (Ec.4.1).



Es posible determinar los productos de autoprotólisis y el pka del sistema {[2-HEAF] + agua} empleando las escalas de acidez propuestas por L.P. Hammett [86] las cuales se realizan vía espectrofotometría y un método potenciométrico propuesto de acuerdo a la pseudo-teoría de Bahé y Varela [87].

4.1.1 Vía potenciométrica.

Se determinaron los productos de autoprotólisis mediante el siguiente sistema: se empleó un electrodo de vidrio el cual es utilizado para la cuantificación de los protones en solución; se empleó un electrodo de calomel como electrodo de referencia, usando un capilar como protección para evitar la contaminación del sistema por el KCl del electrodo (Fig.4.1).

Se determinaron los productos de autoprotólisis empleando el ácido fórmico y la 2-hidroxi etilamina en el sistema {[2-HEAF] + [agua]}. Debido a las altas viscosidades del líquido iónico, únicamente se realizó la determinación para la fracción molar de agua de 0.1.

Mediante la adición de un ácido fuerte de concentración C_A en un solvente, se puede relacionar directamente la fuerza electromotriz E_A a la actividad del protón solvatado en la solución (Ec.4.2).

$$E_A = 2.3 \frac{RT}{F} \log(a_A) + k = 2.3 \frac{RT}{F} \log\{C_A \gamma_{S^+}\} + k \quad \text{Ec. 4.2}$$

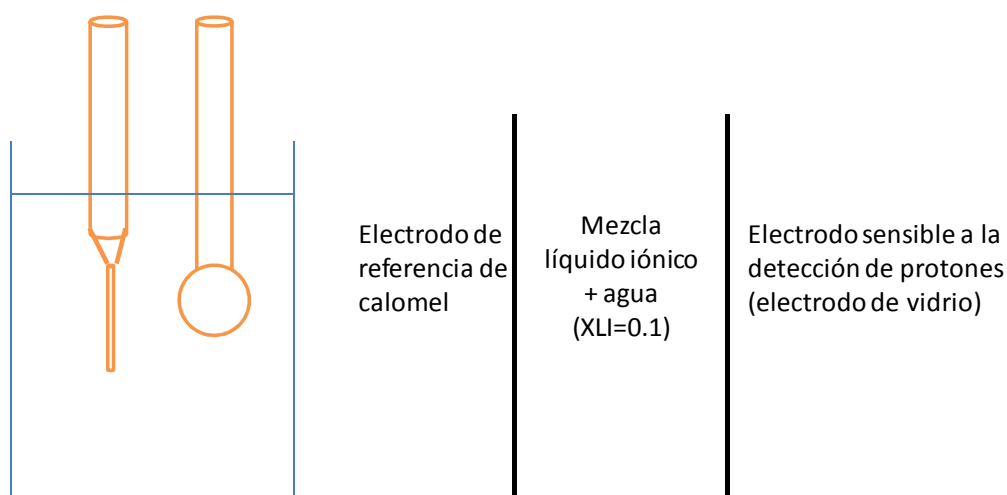


Fig.4.1. Representación esquemática del montaje potenciométrico para la determinación de constantes de autoprotólisis.

Donde γ_{S^+} es el coeficiente de actividad del protón solvatado, a_A es la actividad del ácido, y k es una constante característica del montaje potenciométrico. Por lo que de igual manera se puede describir la fuerza electromotriz de una base E_B (Ec.4.3).

$$E_B = 2.3 \frac{RT}{F} \log(a_B) + k = 2.3 \frac{RT}{F} \log\{C_B \gamma_{S^+}\} + k \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde γ_{S^+} es el coeficiente de actividad de la especie ácida y a_B C_B son la actividad y concentración de la base.

La constante de equilibrio puede definirse como (Ec.4.4):

$$K_s = \{C_A\}\{C_B\} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Empleando una concentración común de ácido y base fuerte se tiene que $C=C_A=C_B$ y relacionando las ecuaciones se puede obtener los productos de autoprotólisis con la siguiente ecuación (Ec.4.5):

$$pK_s = \frac{E_A - E_B}{2.3 \frac{RT}{F}} - \log(\{C\}^2) \quad \text{Ec. 4.5}$$

La respuesta del electrodo de vidrio a los medios ácidos y básicos es lineal al graficarse versus el logaritmo de la concentración del ácido y de la base. La pendiente

de los comportamientos debe tender a ~ 60 mV. Se suele representar la ecuación de la siguiente manera (Ec.4.6):

$$pK_s = \frac{E_A - E_B}{60} - \log\{C\}^2 \quad \text{Ec. 4.6}$$

Como se ha mencionado previamente, al trabajar con el sistema {[2-HEAF] + [agua]}, a concentraciones menores a $X=0.9$ de agua adicionada el efecto de la viscosidad del medio impide determinar los productos de autoprotólisis, obteniendo pendientes muy alejadas a 60 mV. Las únicas fracciones molares en la que fue posible determinar los productos, fue en las de $X=0.1$ y $X=0.3$ de líquido iónico, las cuales se presentan en las figuras (Fig.4.2 y 4.3) el comportamiento de la adición del ácido fórmico y de la 2-hidroxi etilamina en el sistema mencionado.

De la figura 4.2 se puede observar que las pendientes para el ácido como para la base, no tienen un valor de 60, por lo que se modifica la ecuación para disminuir el error (Ec.4.7).

$$pK_s = \frac{E_A - E_B}{pB} - \frac{pA + pB}{pB} \log\{C\} \quad \text{Ec. 4.7}$$

Mediante la ecuación se determinó el producto de autoprotólisis para las fracciones molares de LI analizadas, para $x=0.1$ el producto de autoprotólisis es de $pK_s = 4.83$, para la fracción de $x=0.3$ es de $pK_s = 4.03$.

Con el incremento en la fracción molar de líquido iónico, la viscosidad del medio comienza a tener efecto en el comportamiento de los potenciales tanto del ácido fuerte como de la base fuerte, en la figura 4.2 se obtienen regresiones con una $R^2 > 0.99$, mientras que, como se observa en la figura 4.3 la R^2 disminuye a valores de 0.97 e inferiores, además en la misma figura se observa como los valores experimentales de los potenciales tanto para el ácido como para la base adquieren un comportamiento similar a uno exponencial, por efecto de la viscosidad del medio.

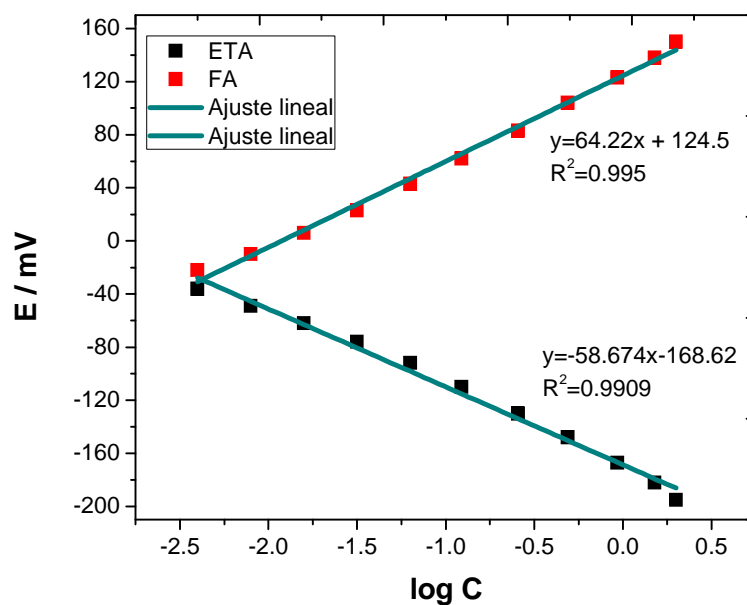


Fig.4.2. Variación del potencial en función del logaritmo de la concentración de ácido y base fuertes, para la mezcla X=0.1 de LI del sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

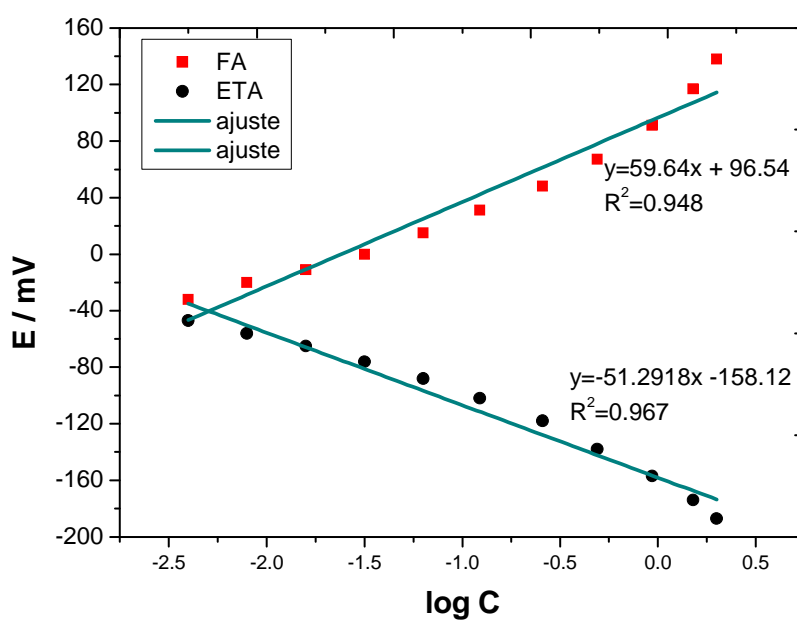


Fig.4.3. Variación del potencial en función del logaritmo de la concentración de ácido y base fuertes, para la mezcla X=0.3 de LI del sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

Vía espectrofotométrica.

Se basa en la determinación de las funciones de acidez de Hammett, el cual permite medir la capacidad de las soluciones acidad concentradas a donar protones. El método consiste en la medición de las variaciones de adsorbancia a partir de una serie de indicadores y soluciones tampón o buffers (Fig.4.4).

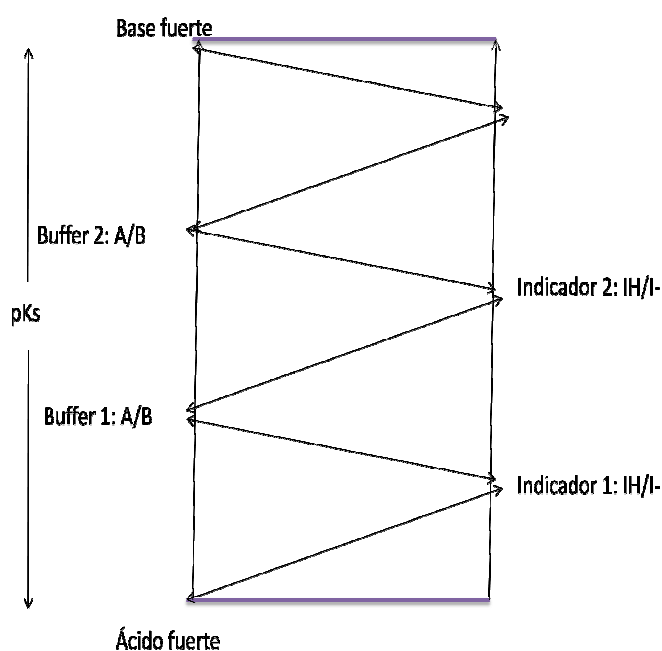


Fig.4.4 Representación esquemática de las escalas de acidez vía funciones de Hammett.

Como perspectiva se plantea el mejoramiento de la técnica potenciométrica para la determinación de los productos de autoprotólisis para fracciones de líquido iónico mayores a 0.3, debido a que la viscosidad del medio tiene gran influencia. Además se plantea la determinación de las escalas de acidez mediante el método propuesto por Hammett, el cual es más preciso que el método potenciométrico empleado.

- CAPITULO 5 -

APÉNDICE

APENDICE A.

A1. Propiedades experimentales del sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

Se presentan en la siguiente tabla las propiedades fisicoquímicas determinadas experimentalmente para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

X [agua]	Conductividad	Viscosidad dinámica	Densidad	Índice de refracción
	(mS cm ⁻¹)	cP	gr cm ⁻³	n _D
0	3.445	223	1.2092	1.46812
0.05015	4.367	125	1.206	1.46877
0.10097	5.96	84	1.204	1.46715
0.15049	7.838	61.5	1.2021	1.46534
0.20005	10.1	48	1.1995	1.46382
0.25006	10.88	42.5	1.1973	1.46171
0.30048	12.49	32.5	1.1953	1.45963
0.35006	14.91	28.5	1.1928	1.45727
0.40008	17.46	23.5	1.1896	1.45484
0.45005	22.3	17.5	1.186	1.45205
0.50008	27.18	14	1.182	1.44873
0.55008	31.8	11.5	1.177	1.44489
0.60008	41.17	10	1.171	1.44065
0.65	49.54	8.5	1.1639	1.43533
0.70007	53.73	7.5	1.1551	1.42902
0.75006	57.2	6.83	1.1439	1.42138
0.80005	62.94	4.69	1.1297	1.41174
0.85004	68.3	3.38	1.111	1.39982
0.90008	74.19	2.14	1.0859	1.38397
0.95003	64.42	1.47	1.0506	1.36298

Datos obtenidos a 25°C.

A2. Propiedades experimentales del sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}.

Se presentan en la siguiente tabla las propiedades fisicoquímicas determinadas experimentalmente para el sistema {[2-HEAF] + [ETA] + [agua]}.

X [agua]	Conductividad	Viscosidad dinámica	Densidad	Índice de refracción
	(mS cm ⁻¹)	cP	gr cm ⁻³	n _D
0	7.586	65.5	1.1028	1.46324
0.05003	10.69	49	1.1026	1.46174
0.10012	12.8	40	1.1021	1.46044
0.15003	13.82	34.5	1.1018	1.45885
0.20001	14.73	31	1.1012	1.45753
0.25005	16.56	28.5	1.1005	1.45516
0.30006	18.46	24.5	1.0998	1.45322
0.35002	20.29	21.5	1.0987	1.45091
0.40006	22.41	18	1.0975	1.44753
0.45	23.85	15	1.0958	1.4449
0.50007	25.49	13	1.0939	1.4413
0.55001	26.93	11	1.0916	1.43732
0.60002	28.69	9.5	1.0887	1.43253
0.65006	30.41	8	1.0849	1.42831
0.70006	31.23	7	1.0801	1.42114
0.75005	33.05	6	1.074	1.41249
0.80004	32.95	5	1.0658	1.40272
0.85001	32.26	3.32	1.0552	1.39096
0.90005	31.45	2.43	1.0413	1.37599
0.95	26.14	1.81	1.0226	1.35708

Datos obtenidos a 25°C.

A3. Propiedades del sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

Se presentan en la siguiente tabla las propiedades fisicoquímicas determinadas experimentalmente para el sistema {[2-HEAF] + [FA] + [agua]}.

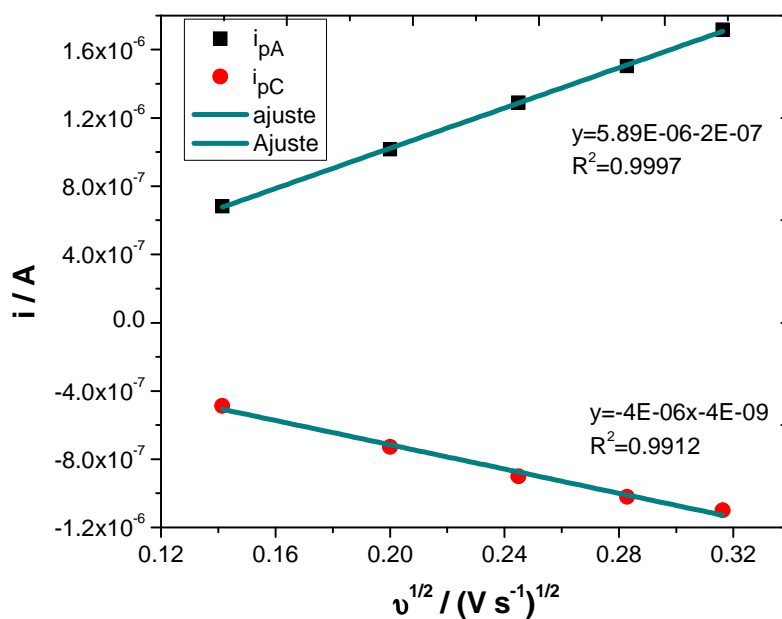
X [agua]	Conductividad	Viscosidad dinámica	Densidad	Índice de refracción
	(mS cm ⁻¹)	cP	gr cm ⁻³	n _D
0	50.62	5.06	1.2383	1.40052
0.05009	51.22	4.95	1.2338	1.3992
0.10007	52.87	4.77	1.2293	1.39805
0.15	53.6	4.44	1.2246	1.39676
0.20002	54.59	3.99	1.2192	1.39538
0.25002	55.04	3.62	1.214	1.39385
0.30003	55.67	3.38	1.2081	1.3922
0.35004	55.75	3.11	1.2016	1.39046
0.40003	55.73	2.95	1.1944	1.38847
0.45002	55.62	2.64	1.1865	1.38635
0.5	54.06	2.48	1.1782	1.38392
0.55006	52.96	2.12	1.1686	1.38128
0.6	52.04	1.94	1.1583	1.37845
0.65	51.22	1.73	1.1464	1.37501
0.70001	50.18	1.62	1.1332	1.37127
0.75	49.25	1.51	1.1183	1.36707
0.80005	47.4	1.33	1.1012	1.36226
0.85001	45.2	1.23	1.0819	1.35675
0.90004	42.15	1.1	1.0589	1.35021
0.95007	40.01	1.03	1.0316	1.34237

Datos obtenidos a 25°C.

APENDICE B.

Determinación de coeficientes de difusión para el sistema {[2-HEAF] + [agua]}.

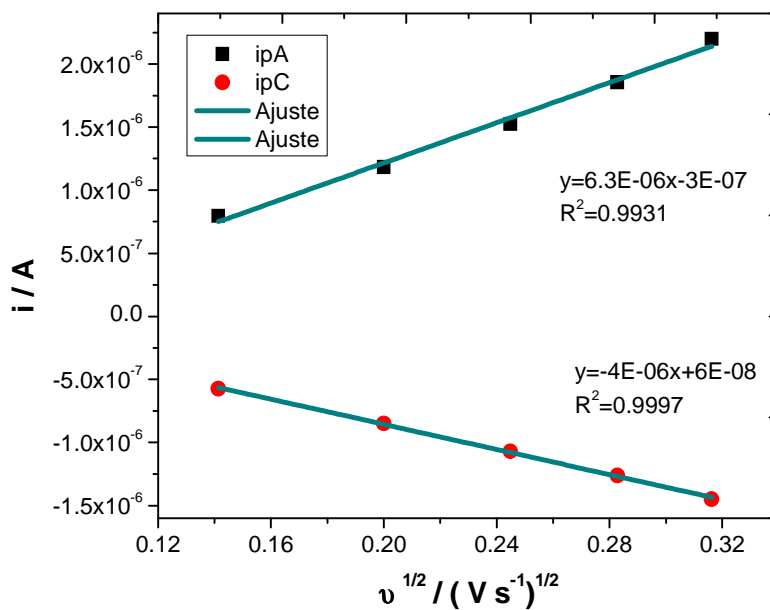
Se determina la reversibilidad del par redox Fc/Fc^+ para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a diferentes concentraciones de agua.



X=0.1 de agua adicionada.

$v / mV s^{-1}$	ΔE_p
100	55.6
80	55.71
60	55.9
40	55.9
20	56.6

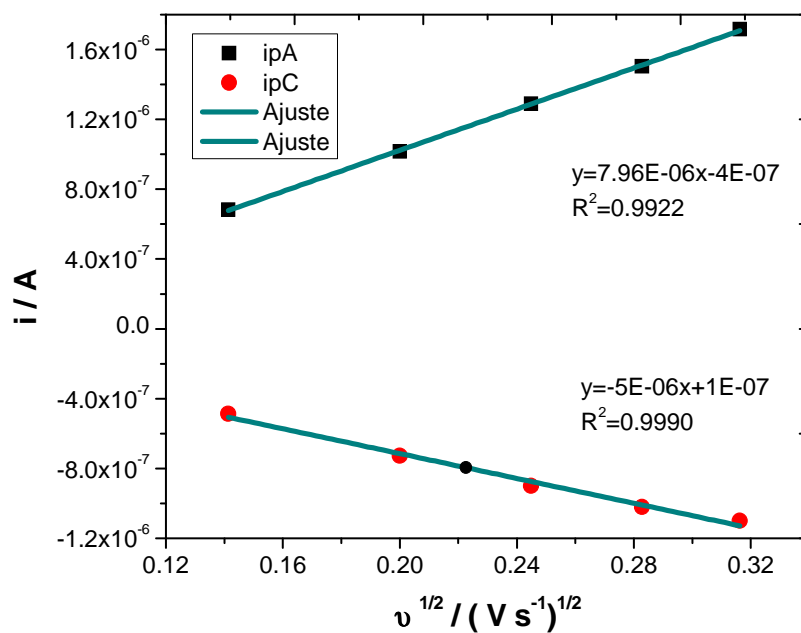
X=0.1 de agua adicionada.



X=0.2 de agua adicionada.

$v / \text{mV s}^{-1}$	ΔE_p
100	53.7
80	53.6
60	55.4
40	54.2
20	55.2

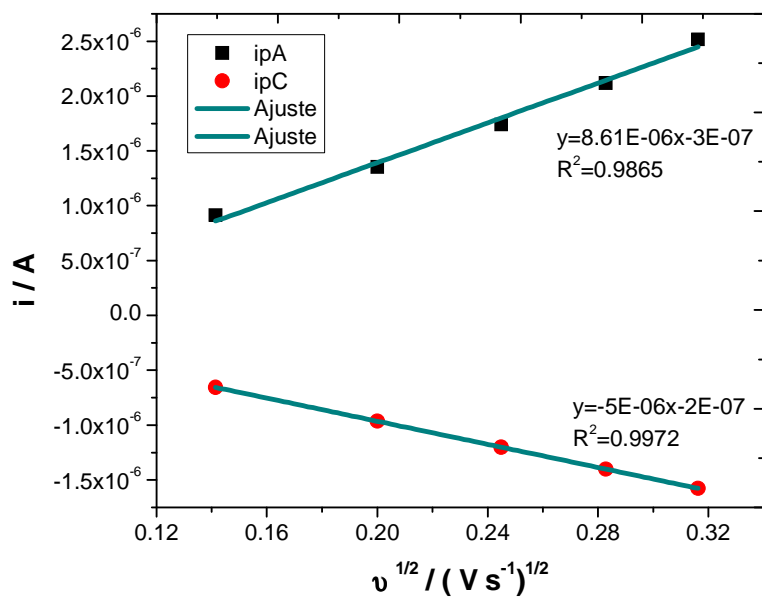
X=0.2 de agua adicionada.



X=0.3 de agua adicionada.

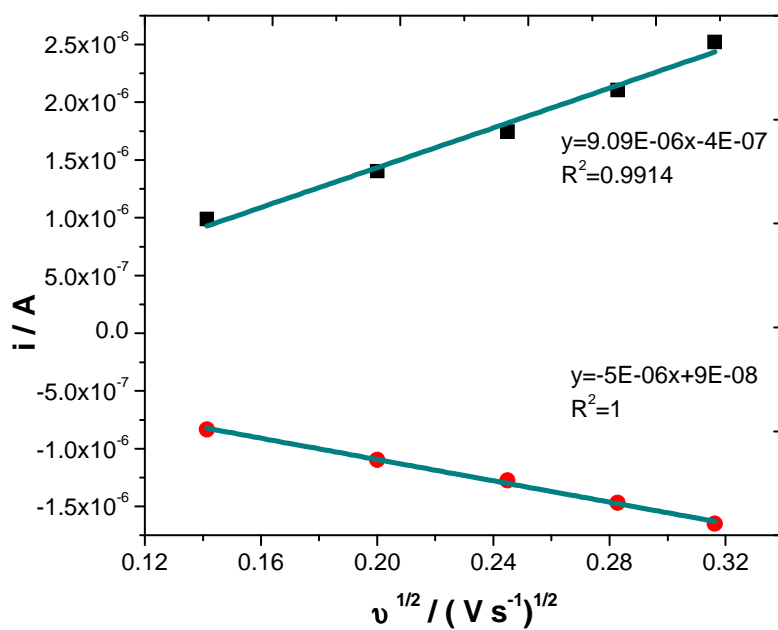
$v / \text{mV s}^{-1}$	ΔE_p
100	60.9
80	58
60	53.8
40	56.3
20	54.2

X=0.3 de agua adicionada.



X=0.4 de agua adicionada.

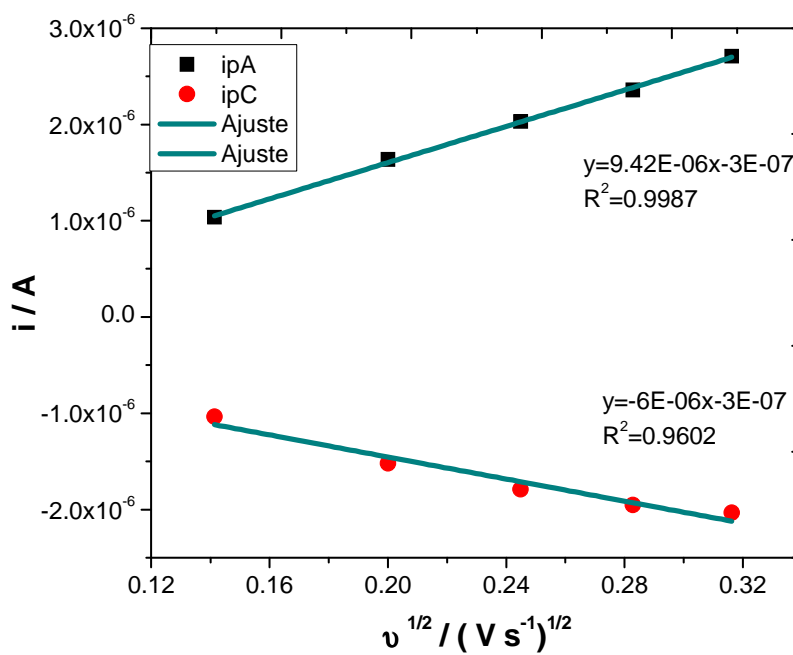
$v / mV s^{-1}$	ΔE_p
100	54.3
80	52
60	53.4
40	54.9
20	54.2



X=0.5 de agua adicionada.

$v / mV s^{-1}$	ΔE_p
100	55.7
80	51.2
60	51.4
40	52.2
20	51.5

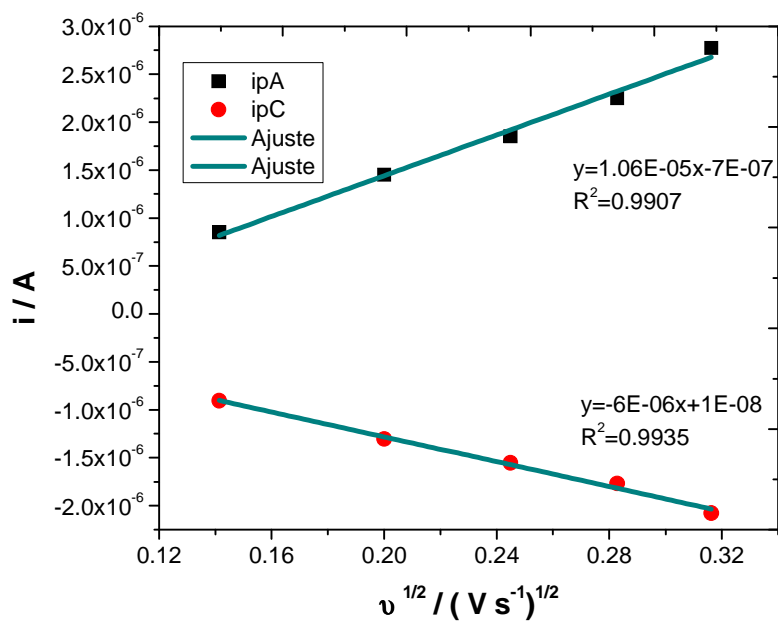
X=0.5 de agua adicionada.



X=0.6 de agua adicionada.

$v / mV s^{-1}$	ΔE_p
100	51.7
80	49.6
60	48.5
40	48.8
20	53.6

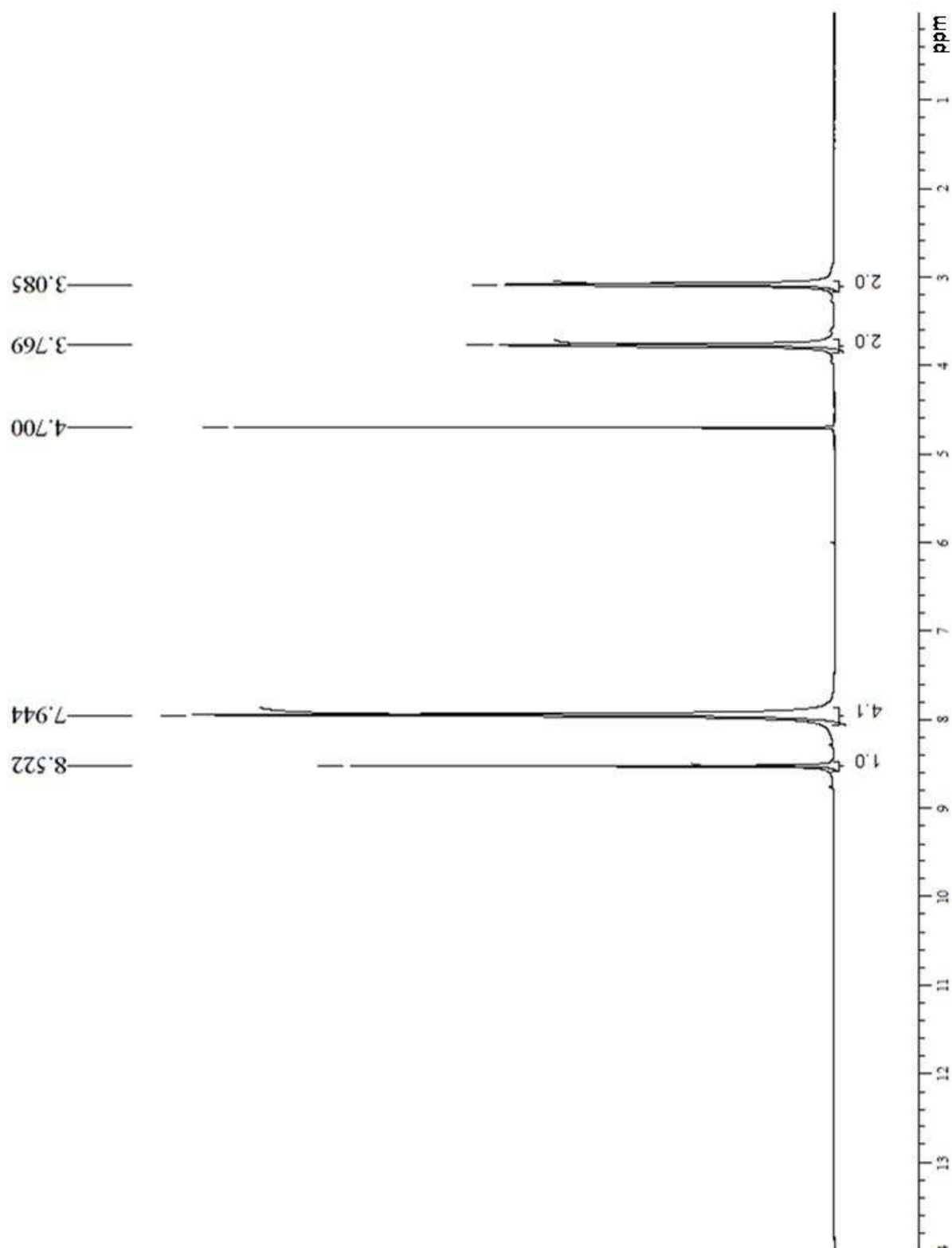
X=0.6 de aguada adiciona.

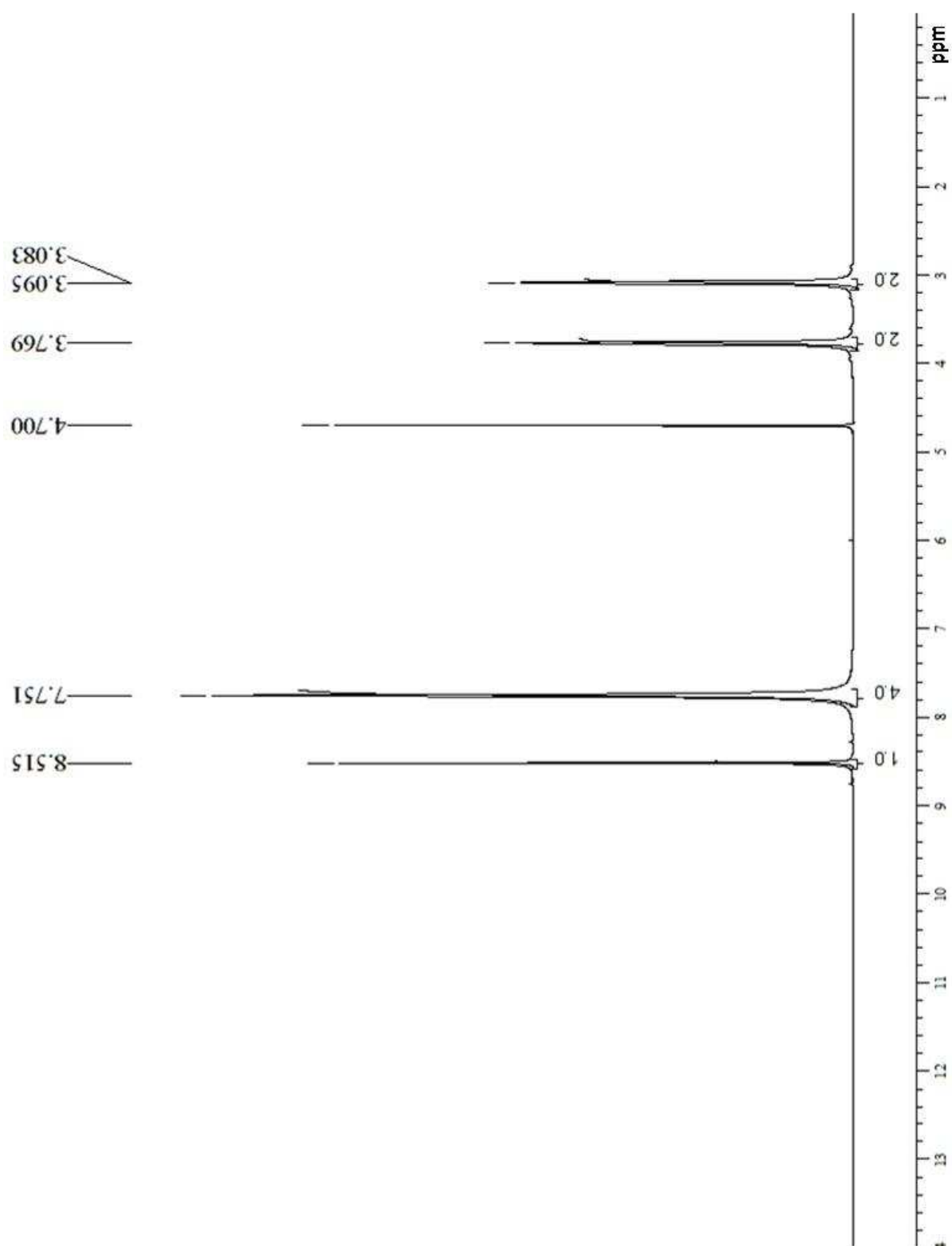


X=0.7 de agua adicionada.

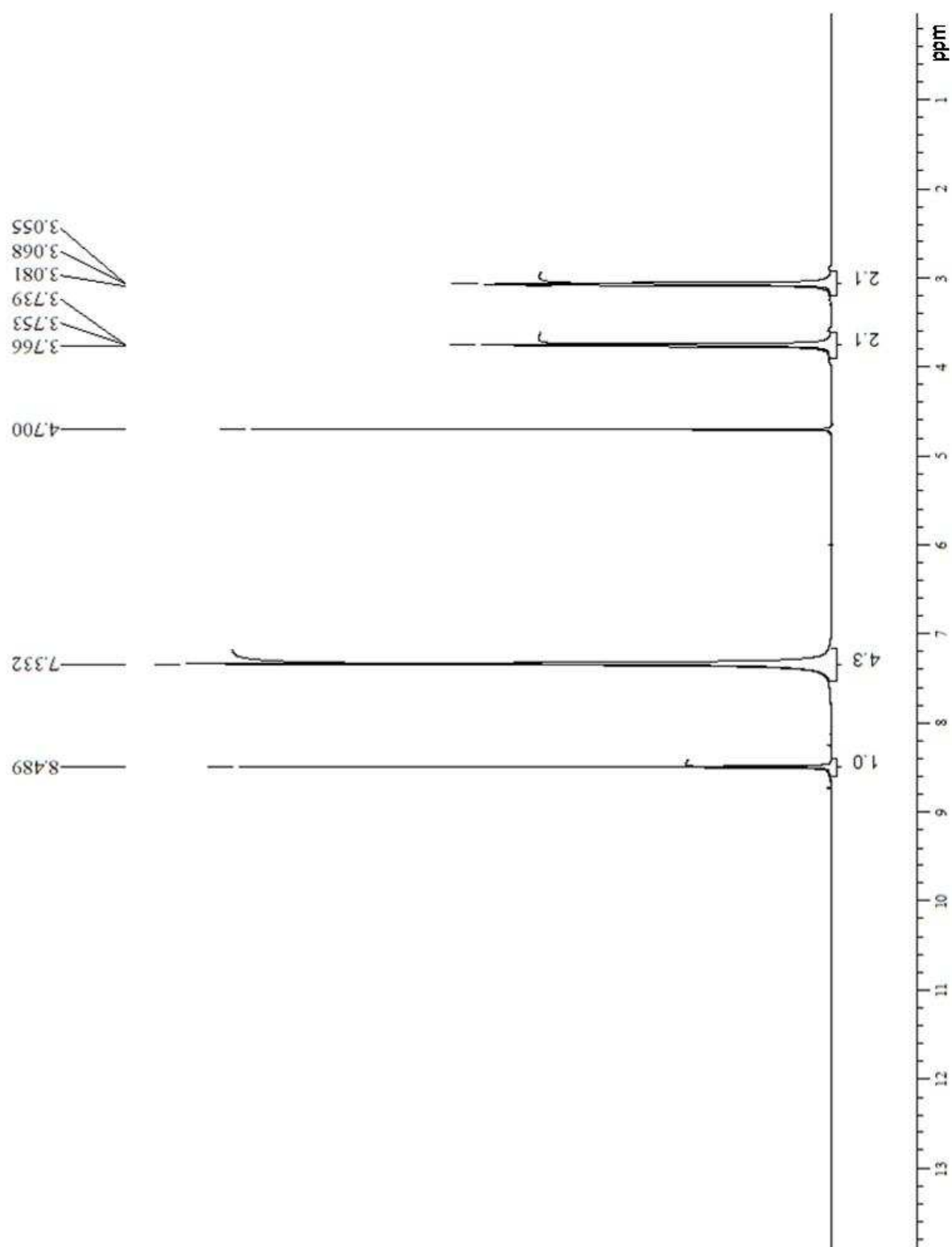
$v / mV s^{-1}$	ΔE_p
100	48.5
80	46.4
60	46.2
40	46
20	48.2

X=0.7 de agua adicionada.

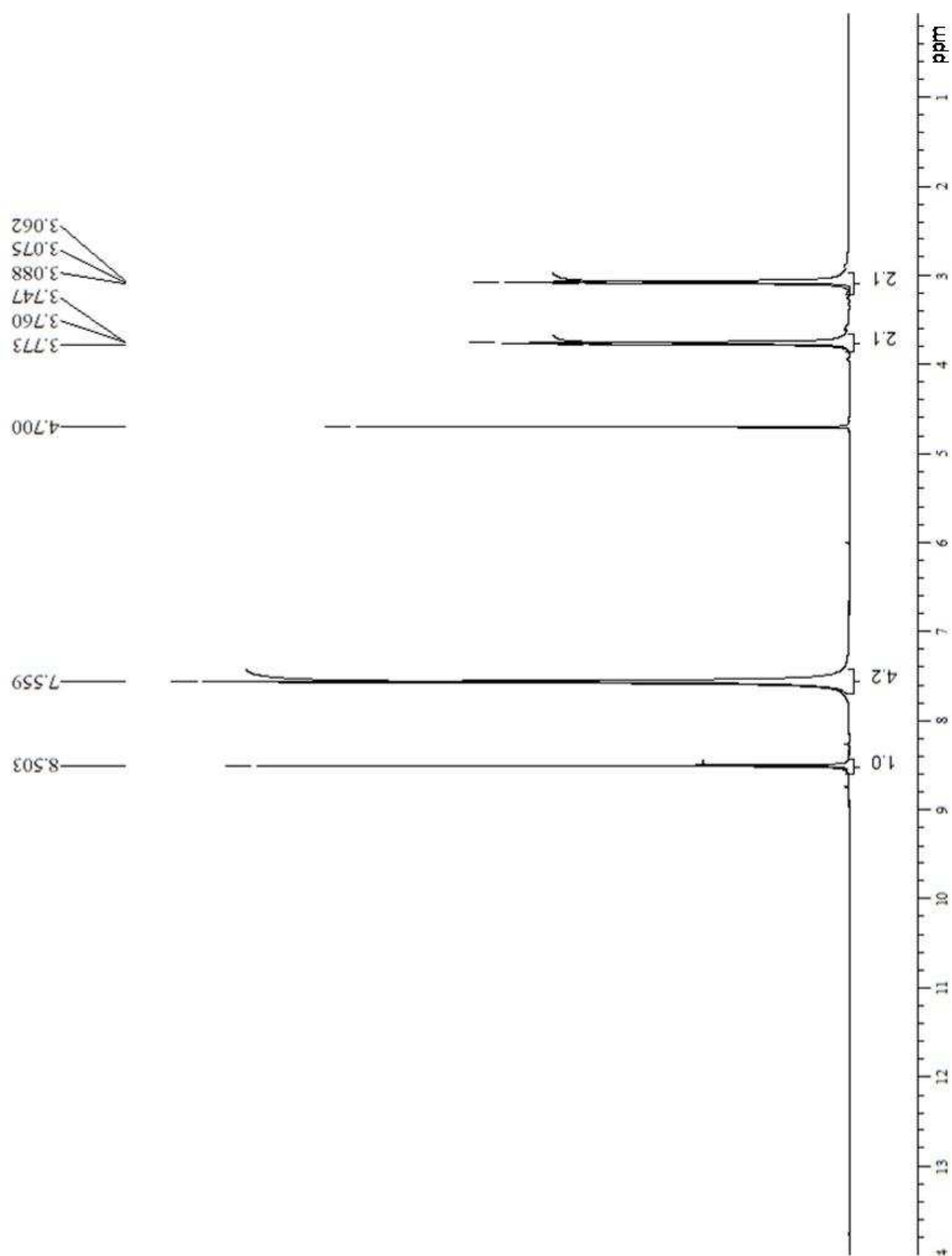
APENDICE C. Espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN para los sistemas bajo estudio.**C.1 ^1H RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} X=0 de agua adicionada.**

C.2 ^1H RMN para el sistema $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{agua}]\}$ $X=0.1$ de agua adicionada.

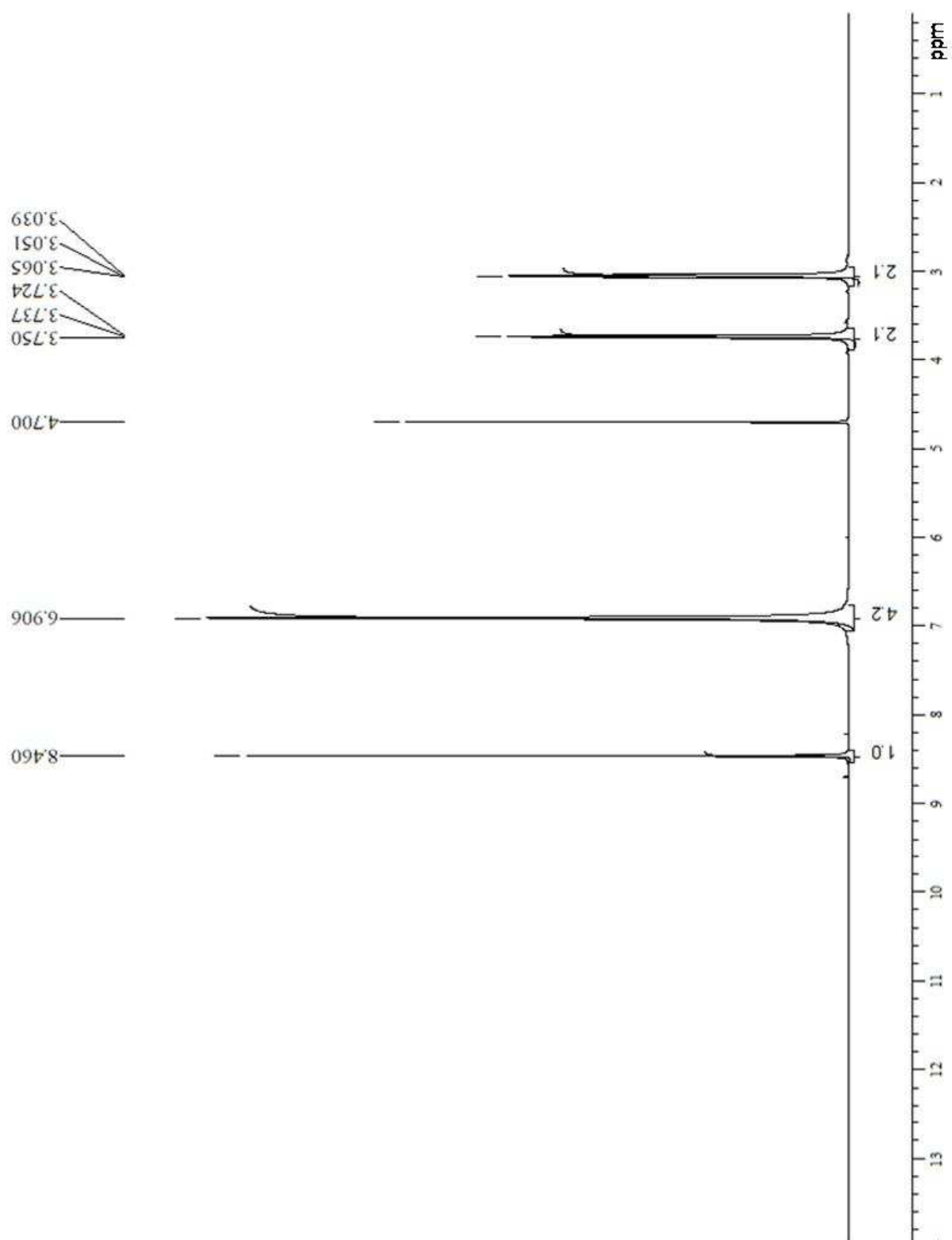
C.3 ^1H RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} con X=0.20 de agua adicionada.



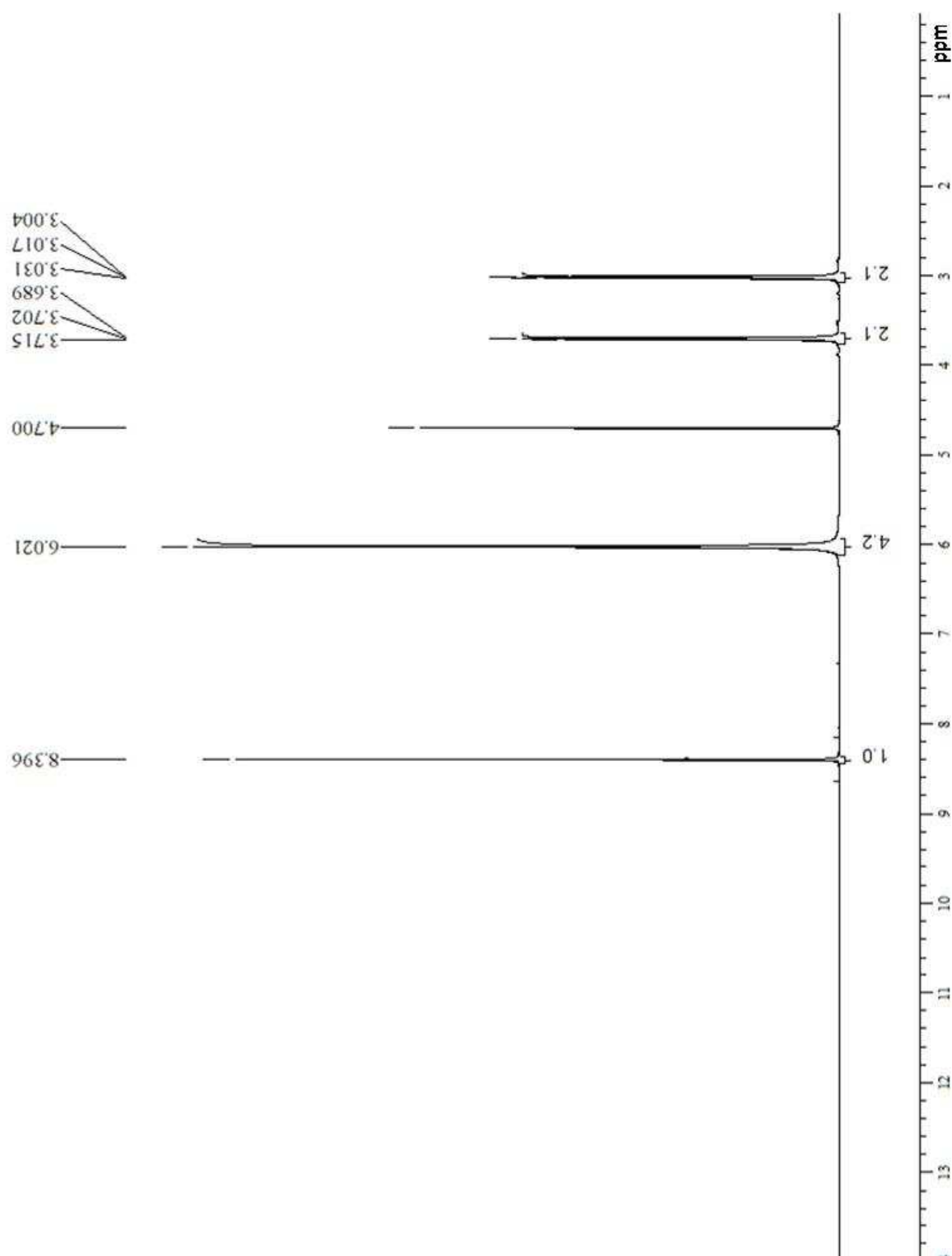
C.4 ^1H RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} con X=0.30 de agua adicionada.



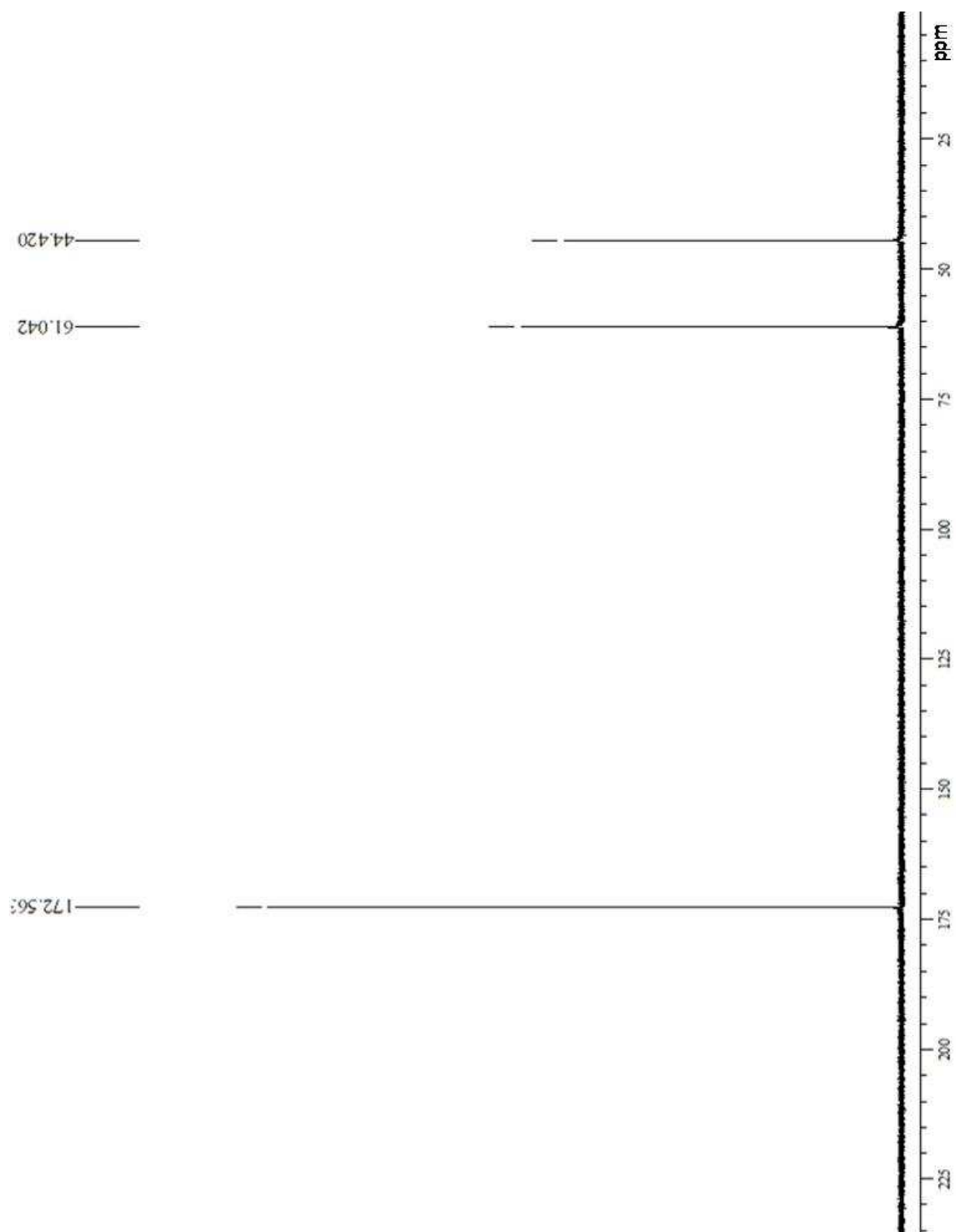
C.5 ^1H RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} con X=0.50 de agua adicionada.



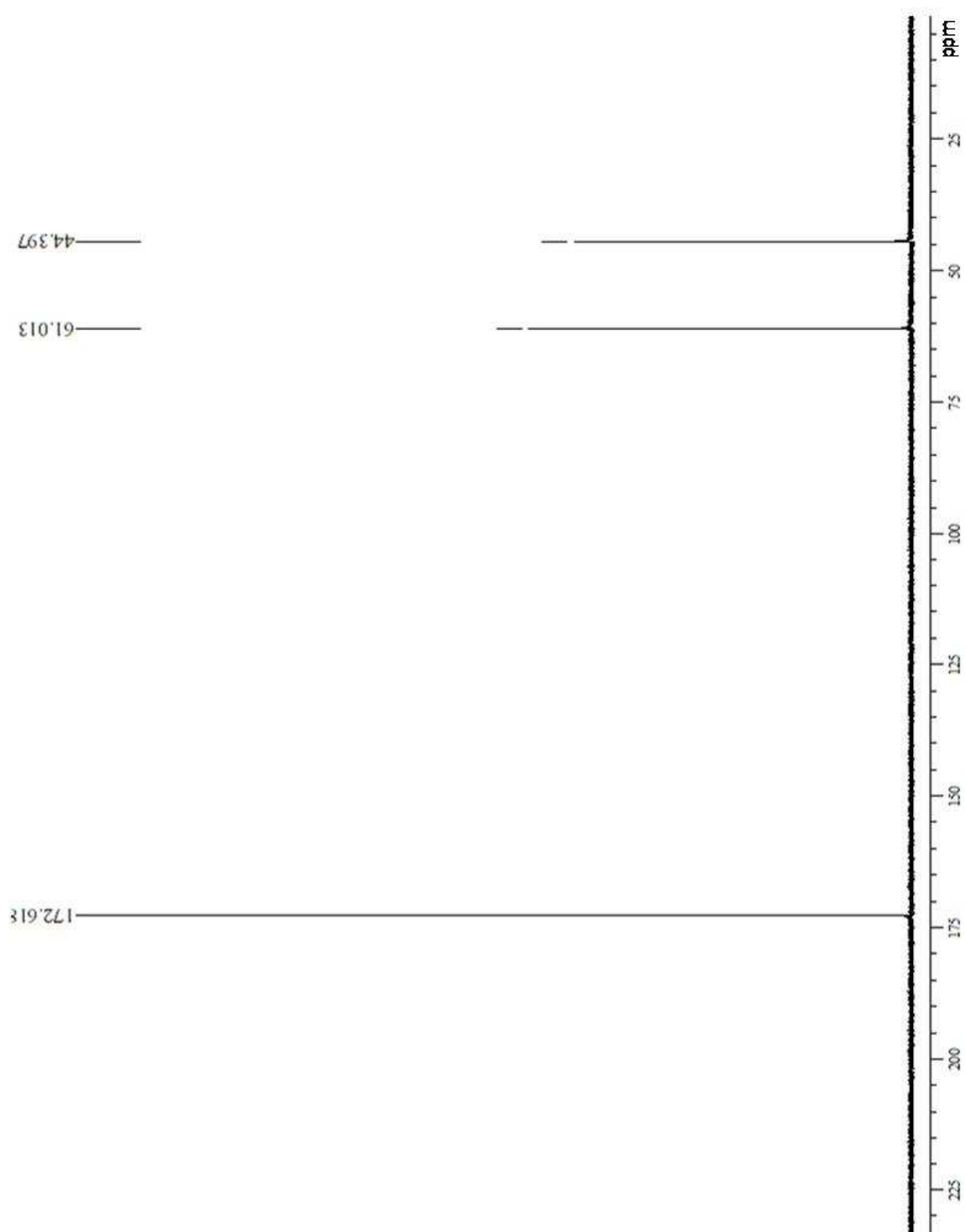
C.6 ^1H RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} con X=0.70 de agua adicionada.



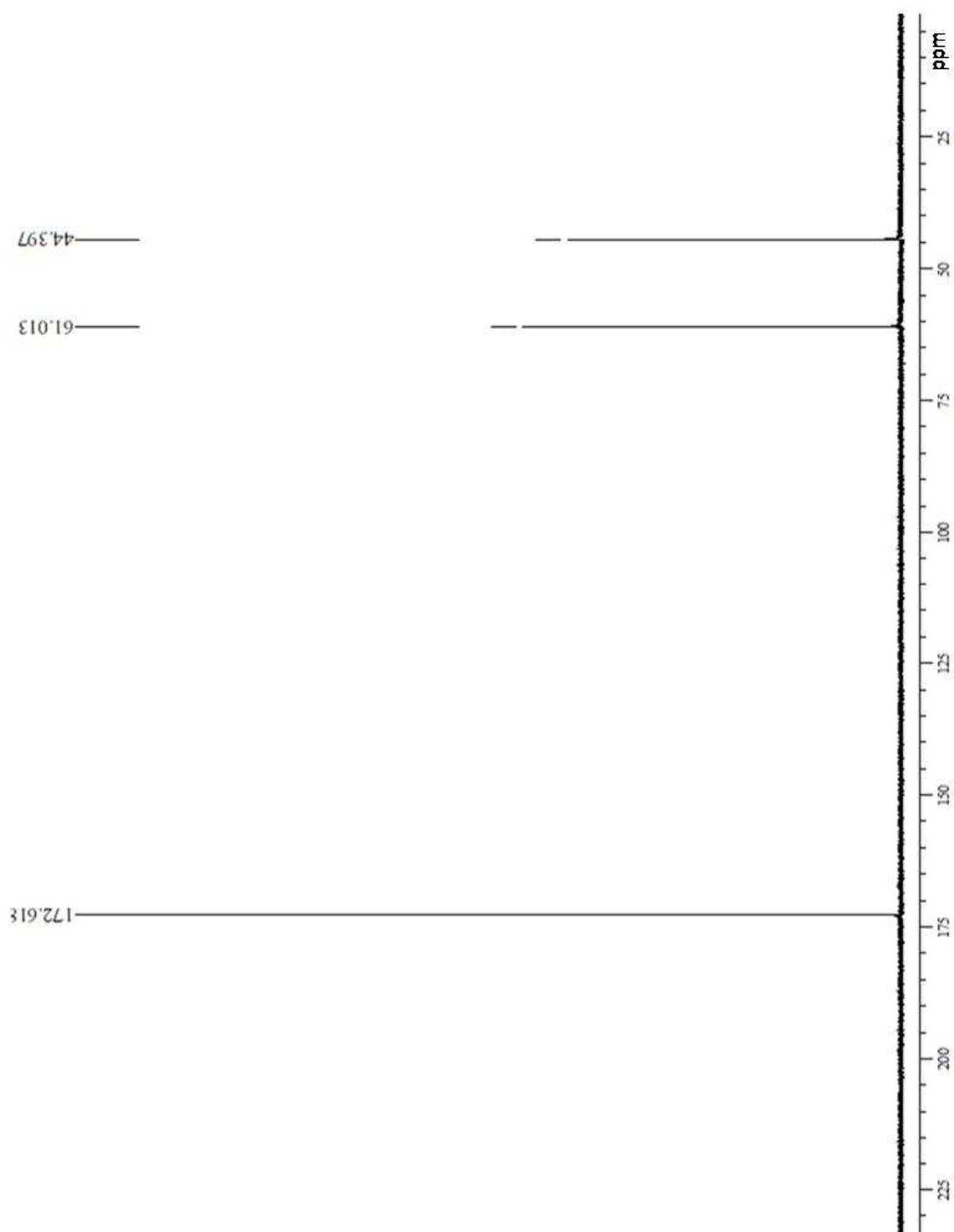
C7. ^{13}C RMN para el sistema $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{agua}]\}$ a $X=0$ de agua adicionada.



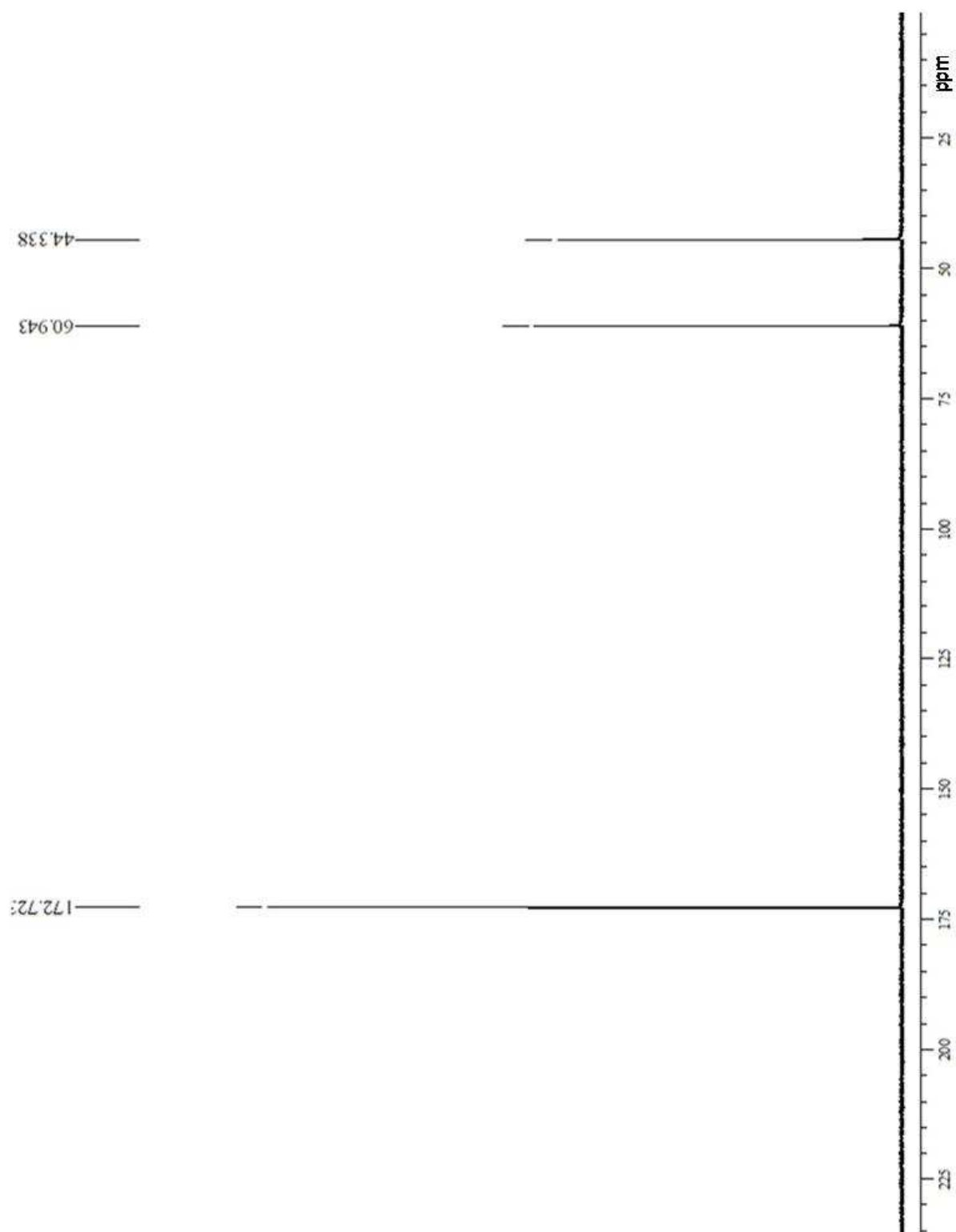
C8. ^{13}C RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a X=0.1 de agua adicionada.



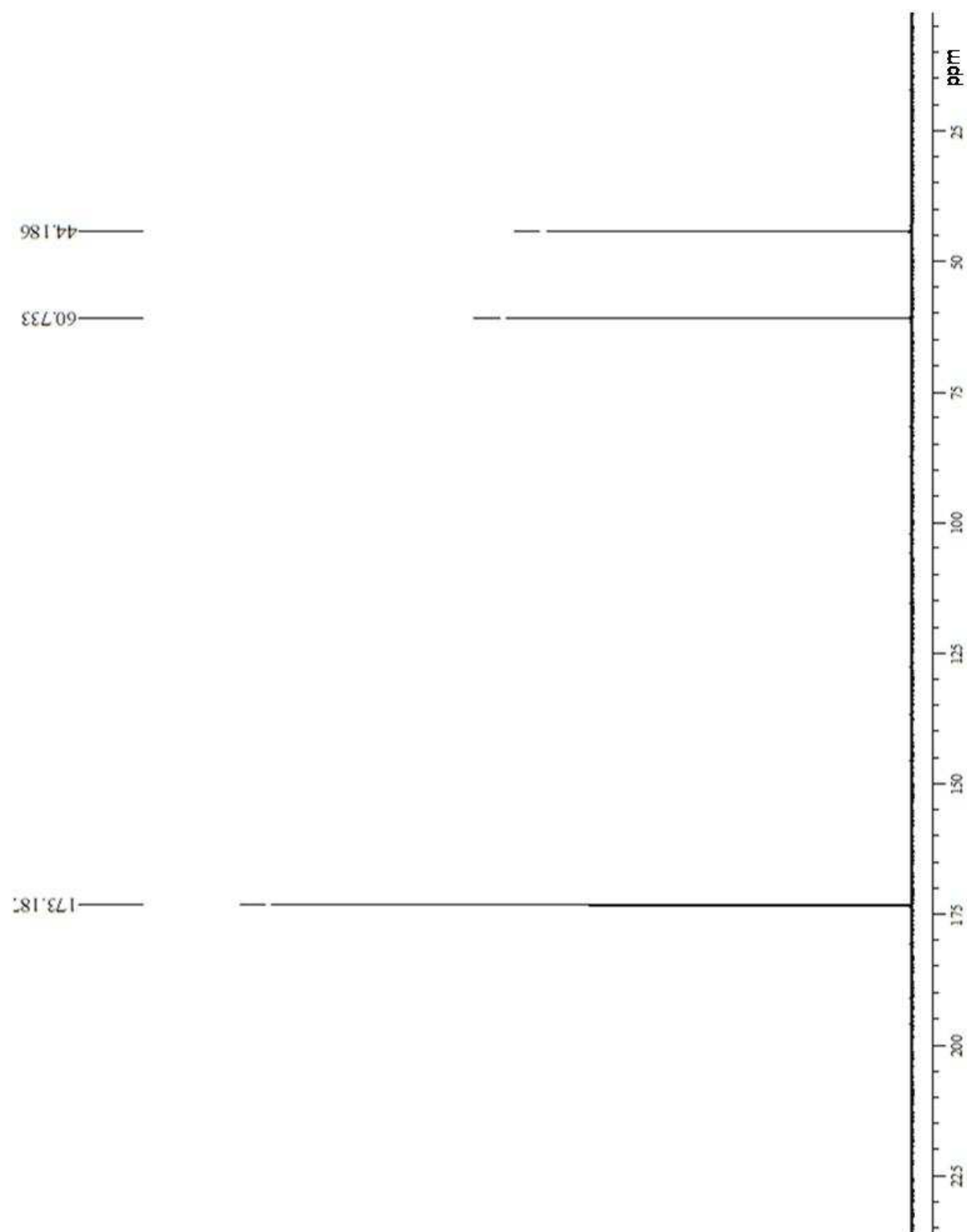
C9. ^{13}C RMN para el sistema $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{agua}]\}$ a $X=0.2$ de agua adicionada.



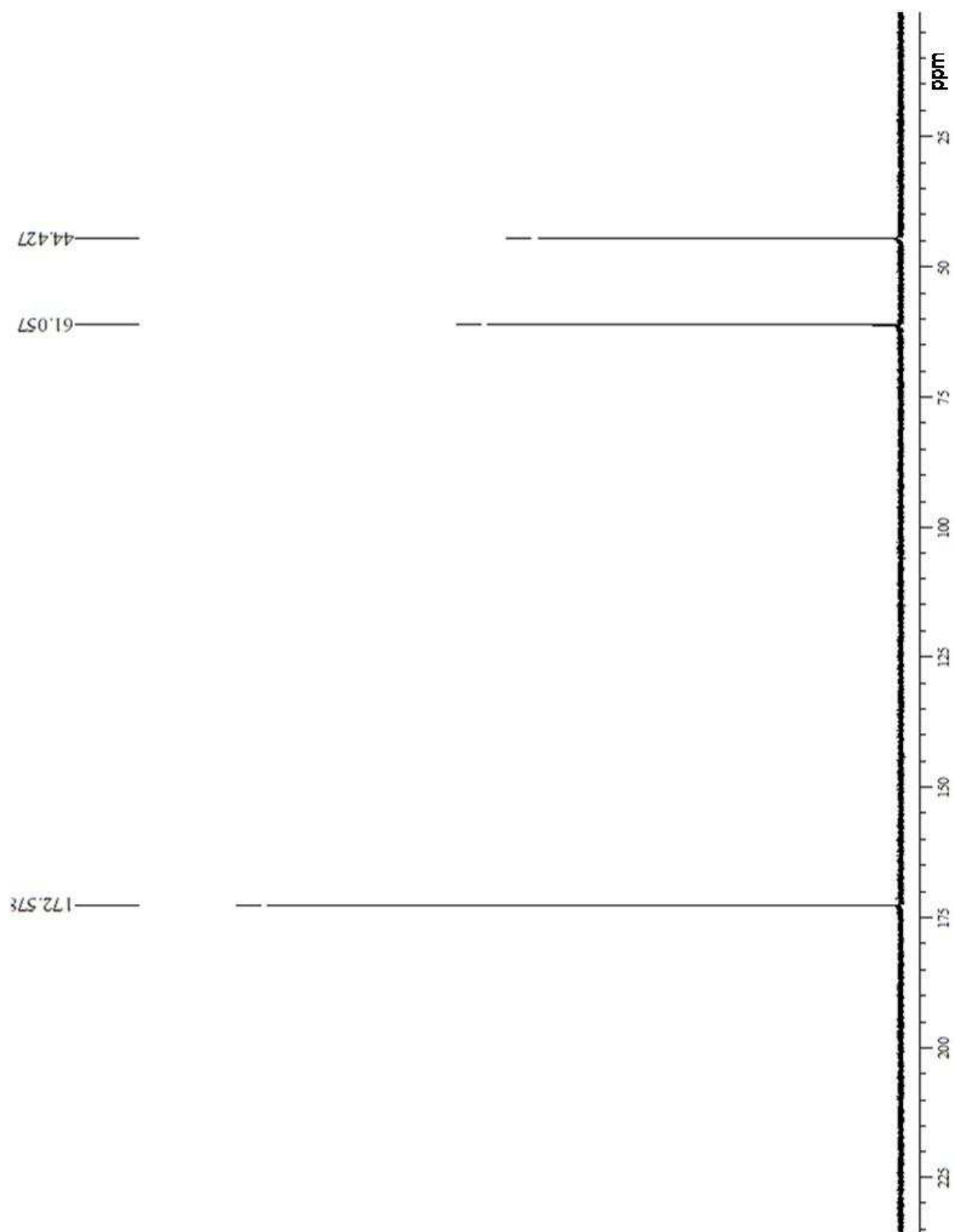
C10. ^{13}C RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a X=0.3 de agua adicionada.



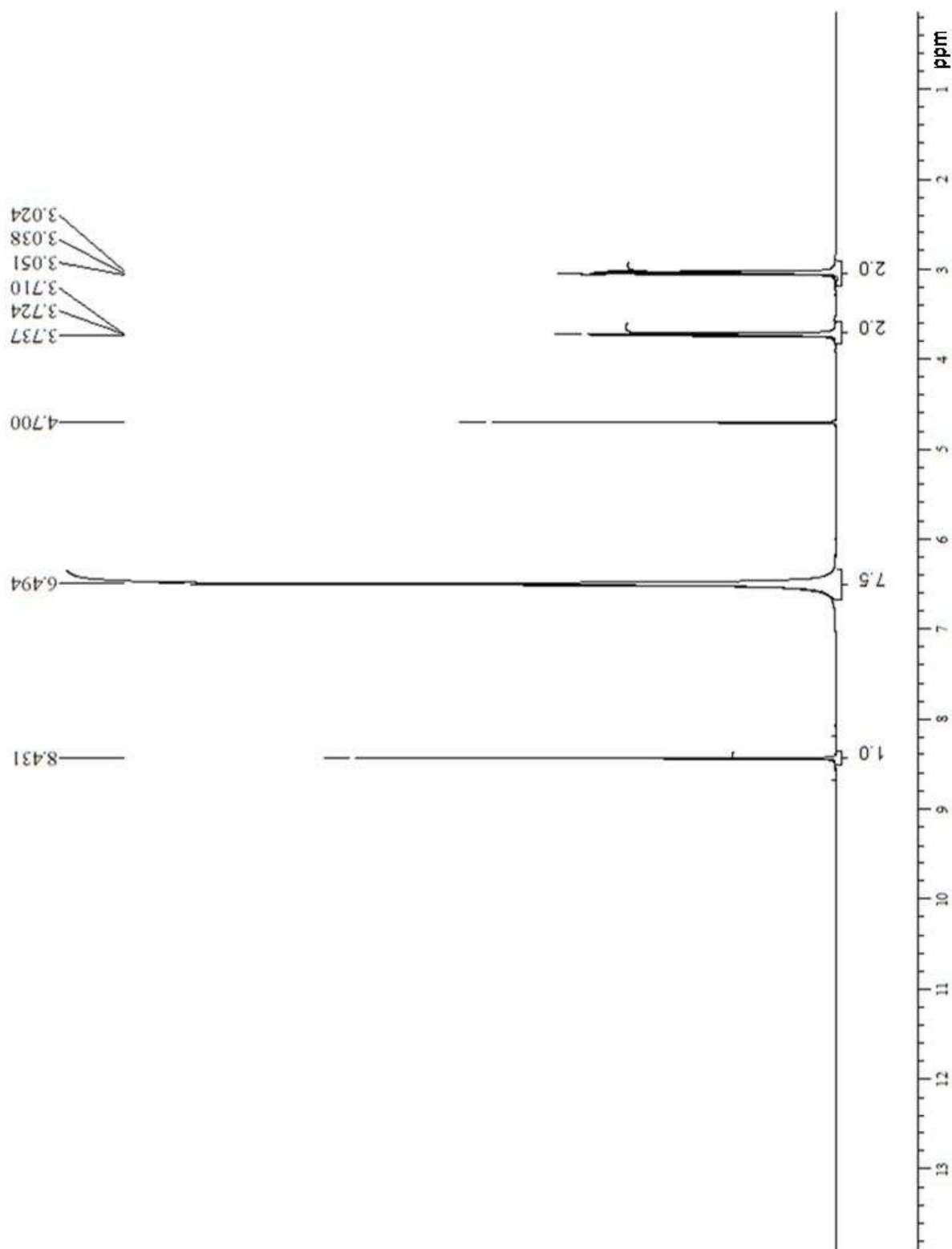
C11. ^{13}C RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a X=0.5 de agua adicionada.



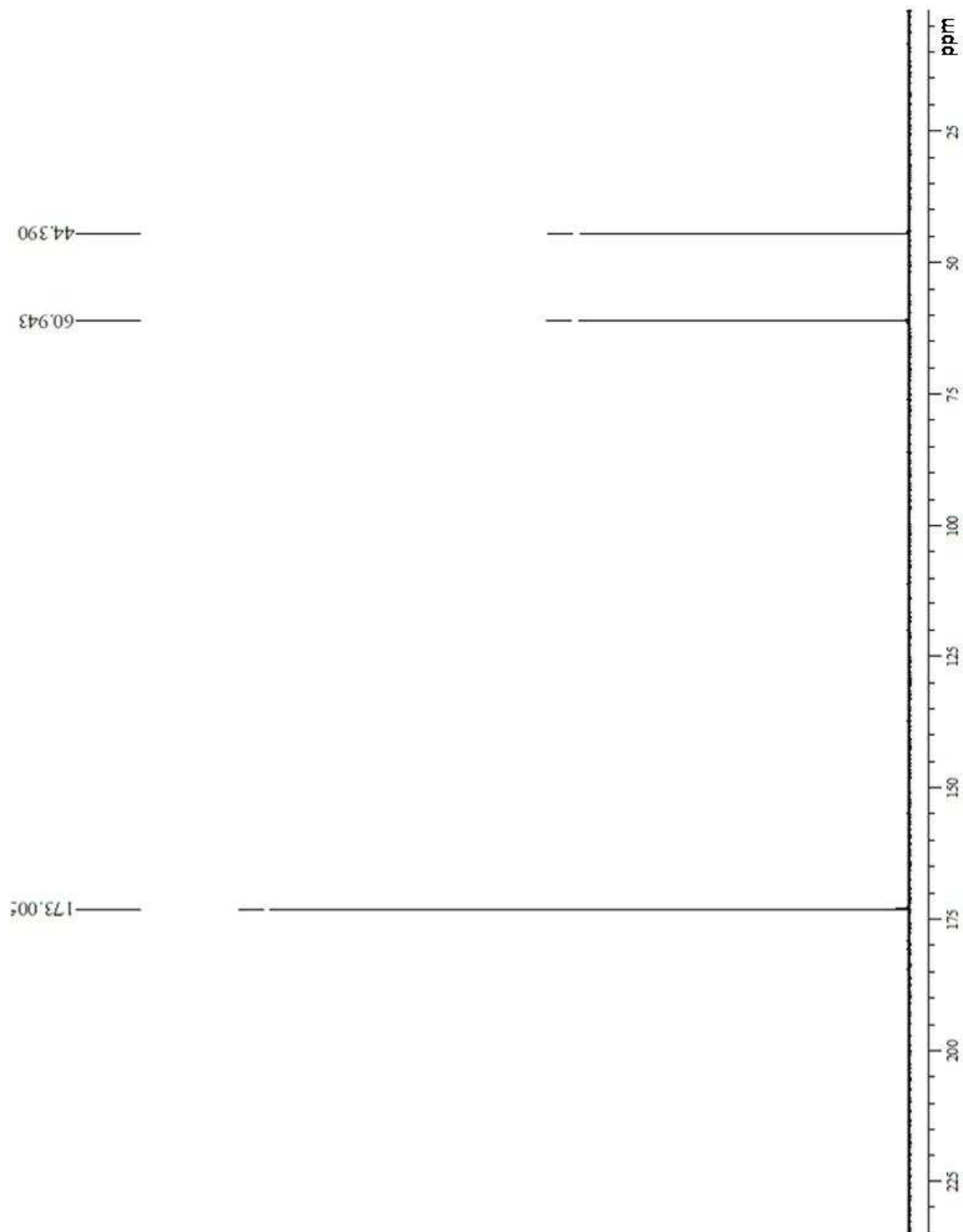
C12. ^{13}C RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a X=0.7 de agua adicionada.

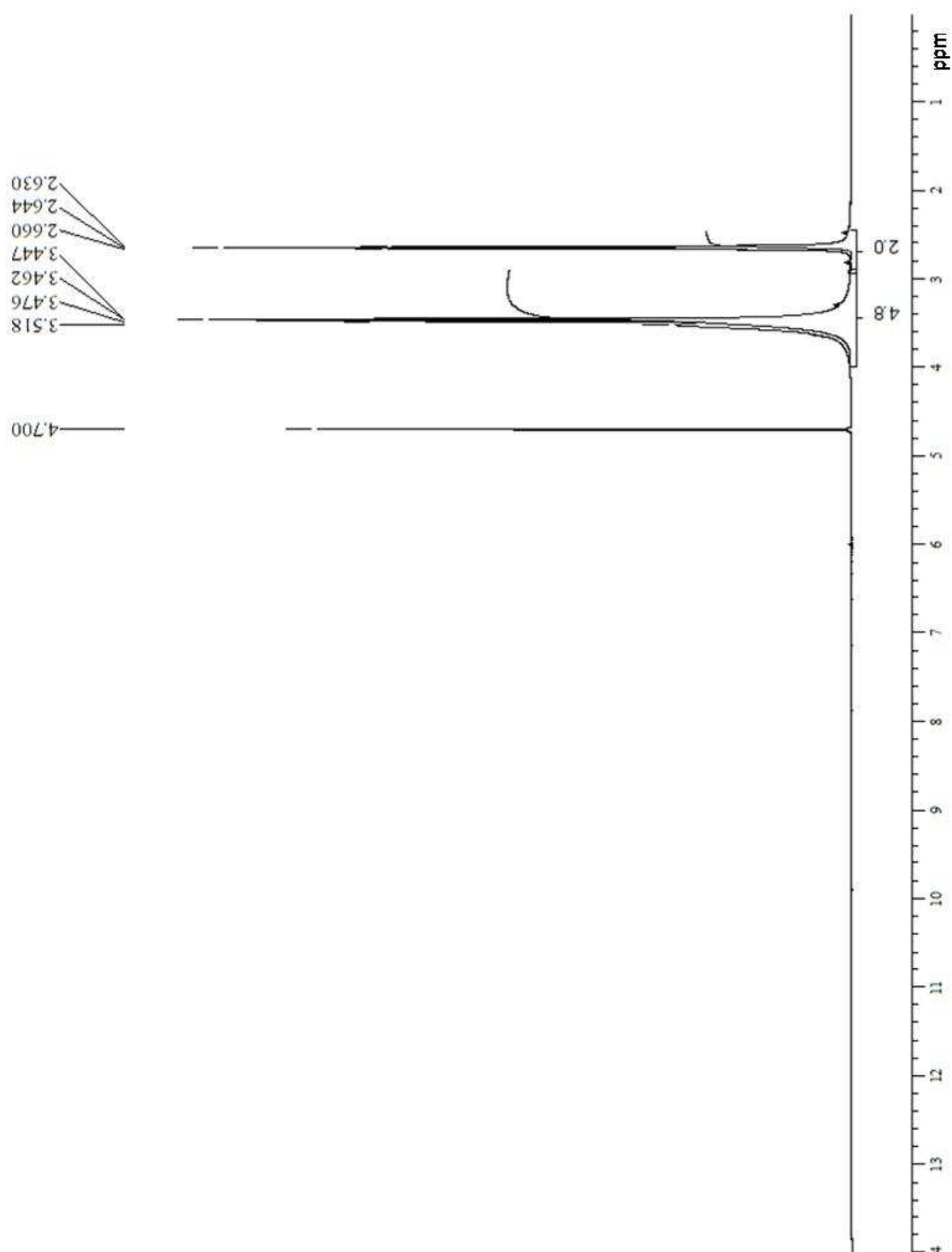


C13. ^1H RMN para el sistema $\{[2\text{-HEAF}] + [\text{agua}]\}$ a $X=0.7$ de agua "normal" adicionada.

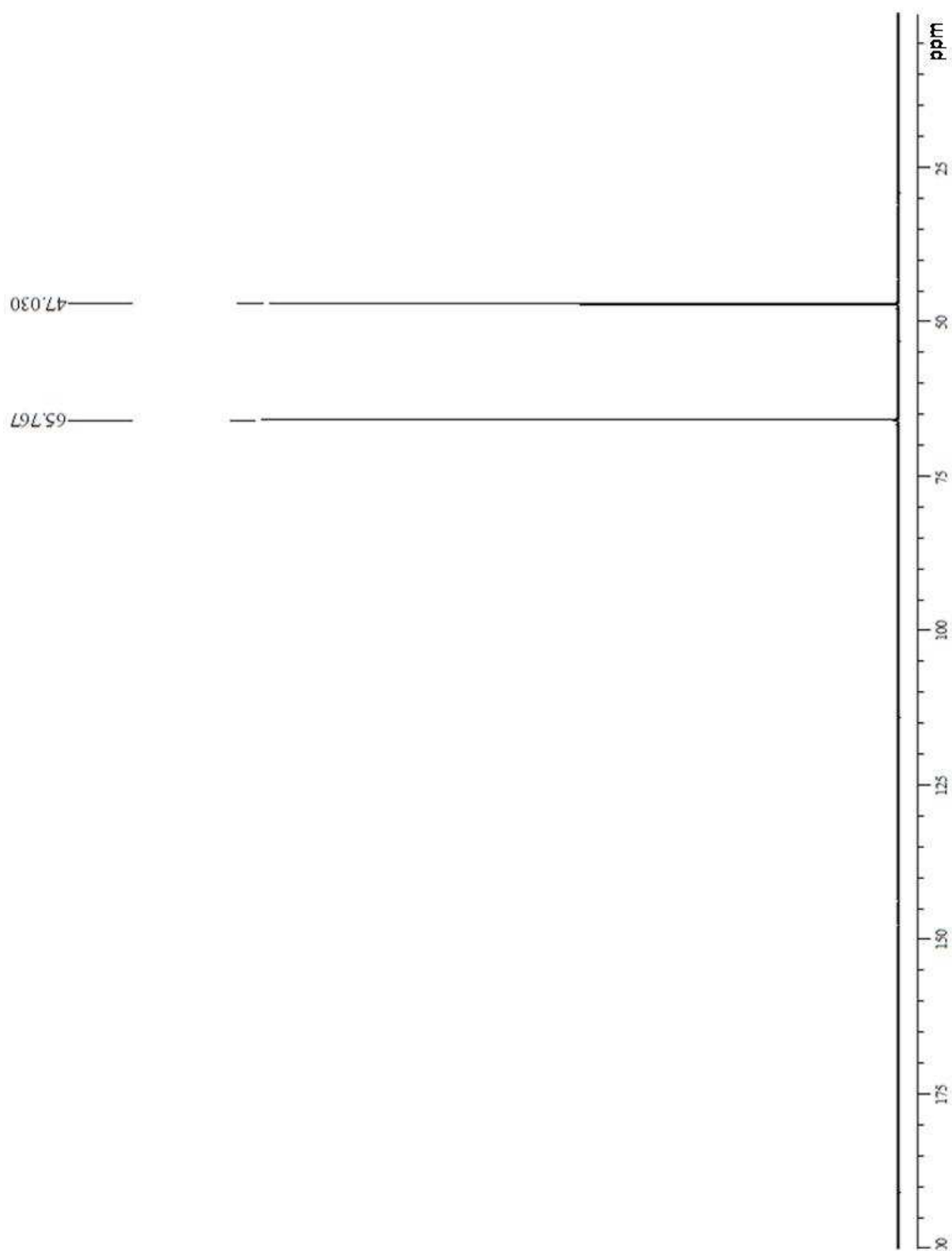


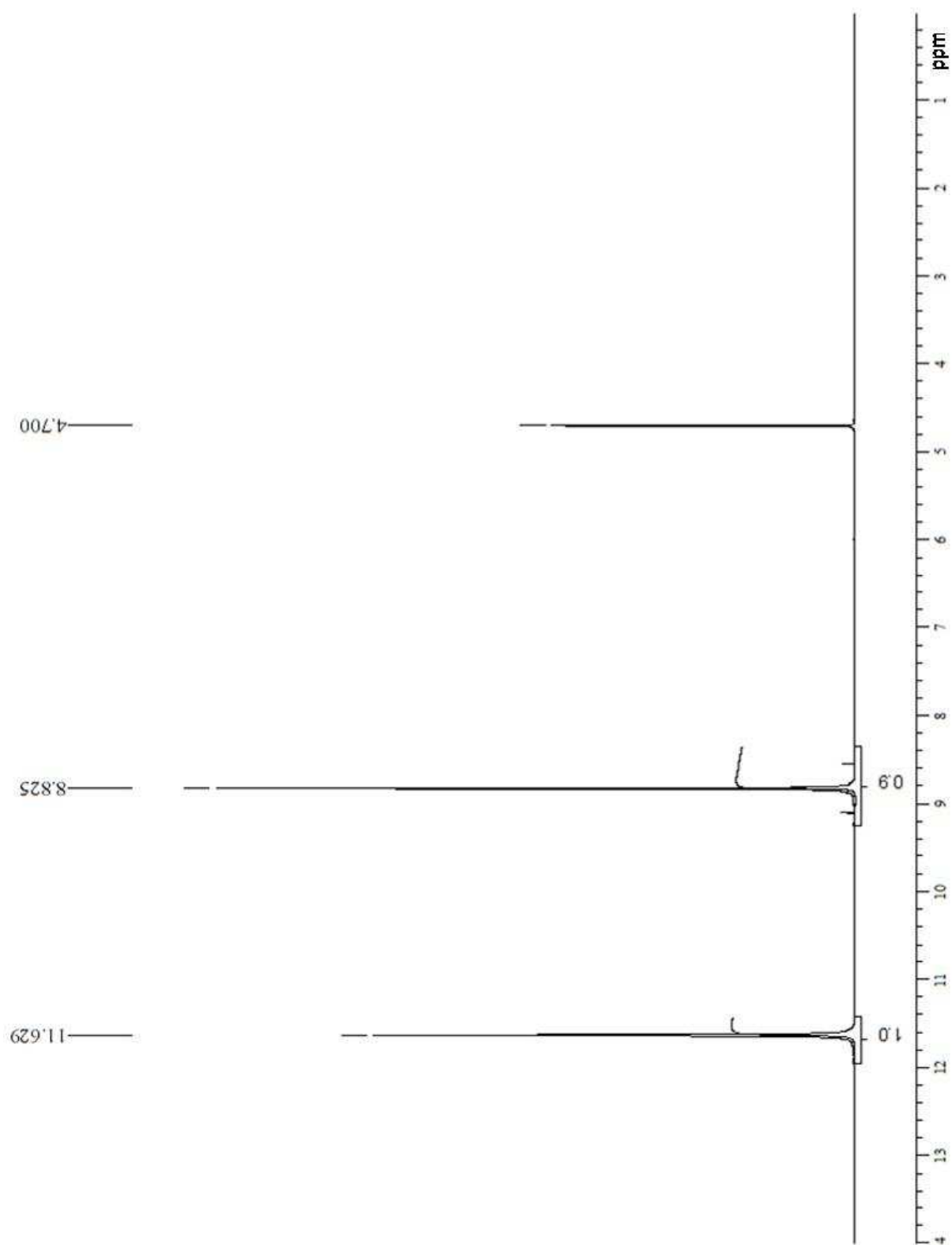
C14. ^{13}C RMN para el sistema {[2-HEAF] + [agua]} a X=0.7 de agua "normal" adicionada.



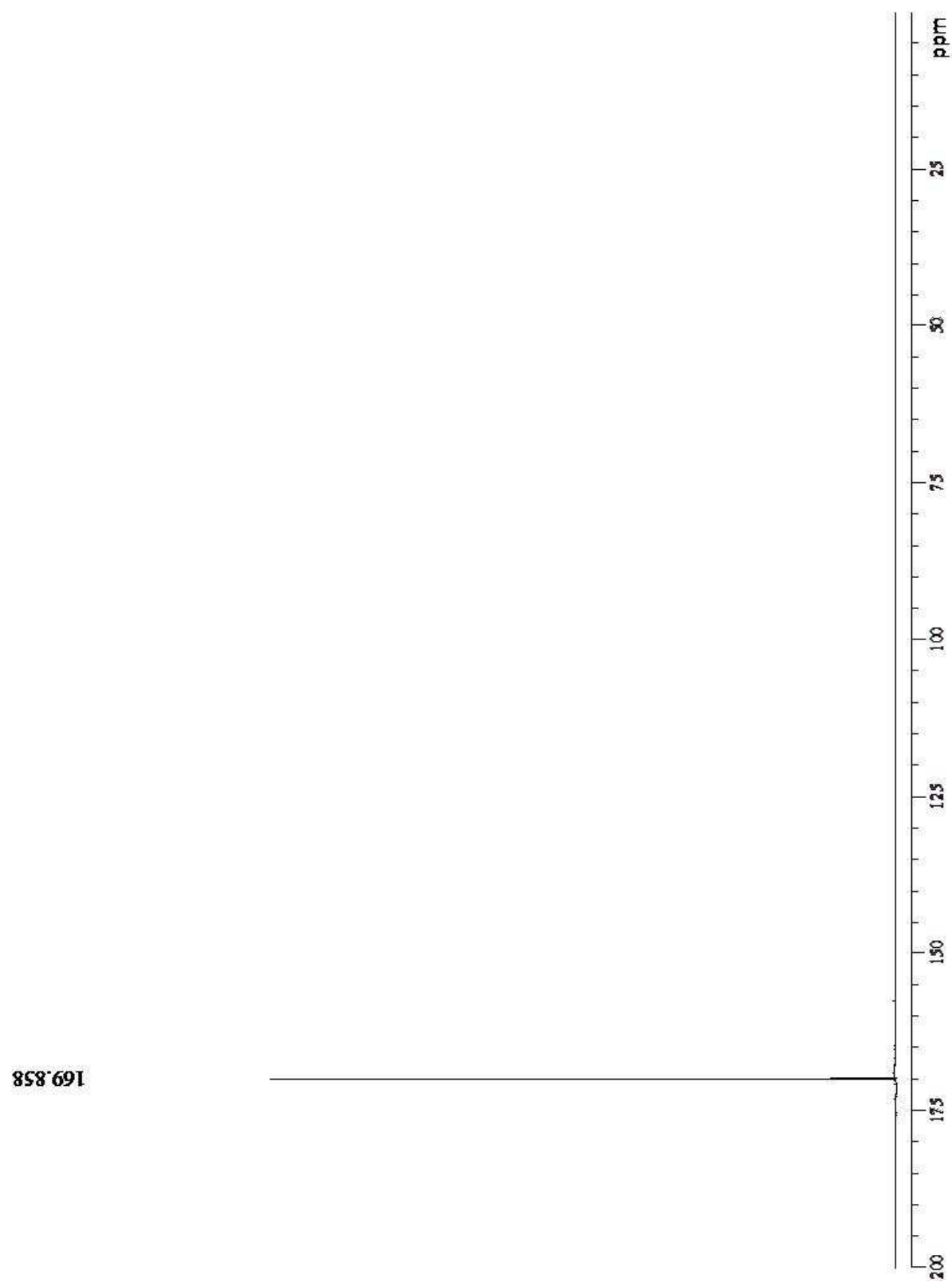
C15. ^1H RMN de la 2-hidroxi etilamina pura.

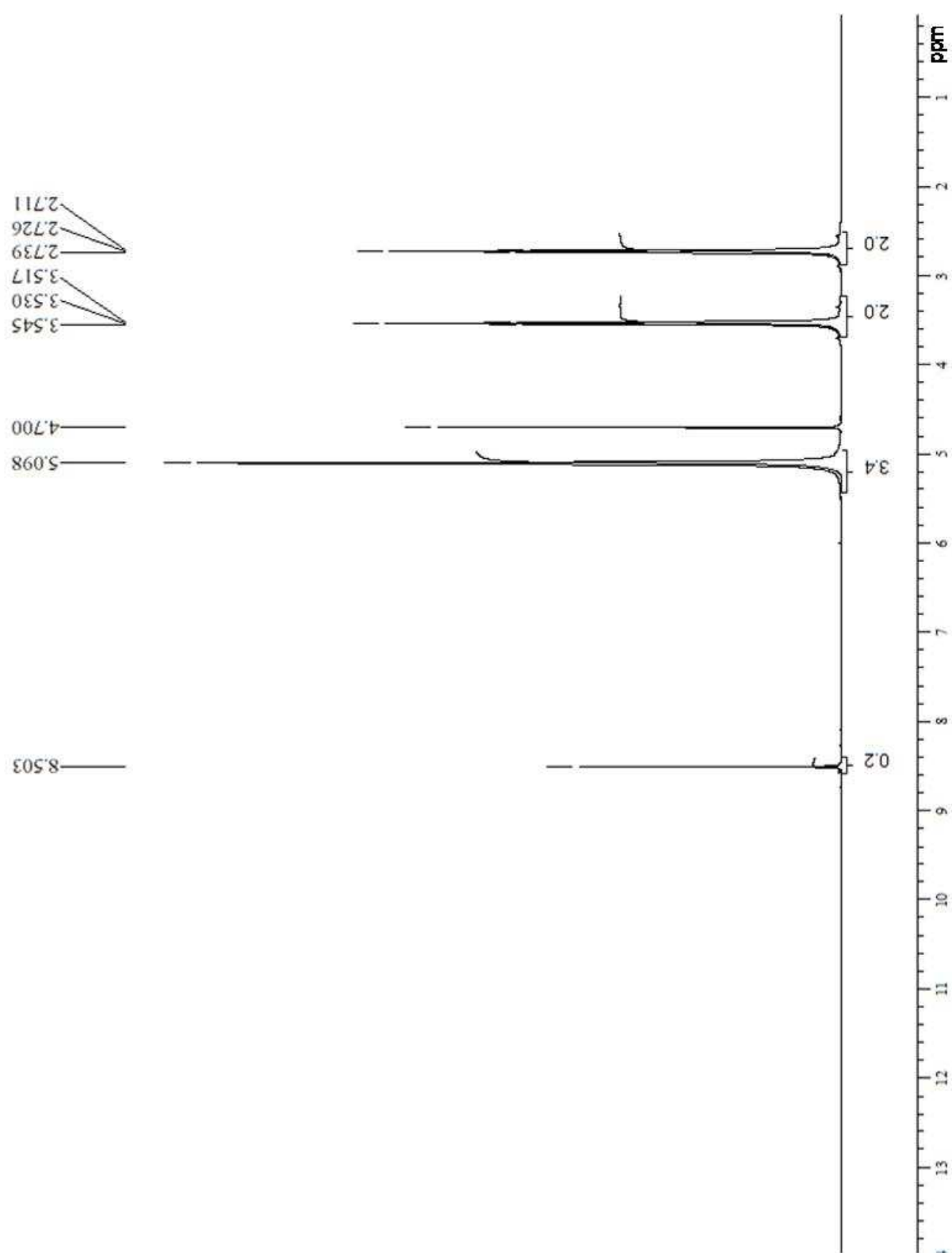
C16. ^{13}C RMN de la 2-hidroxi etilamina pura.



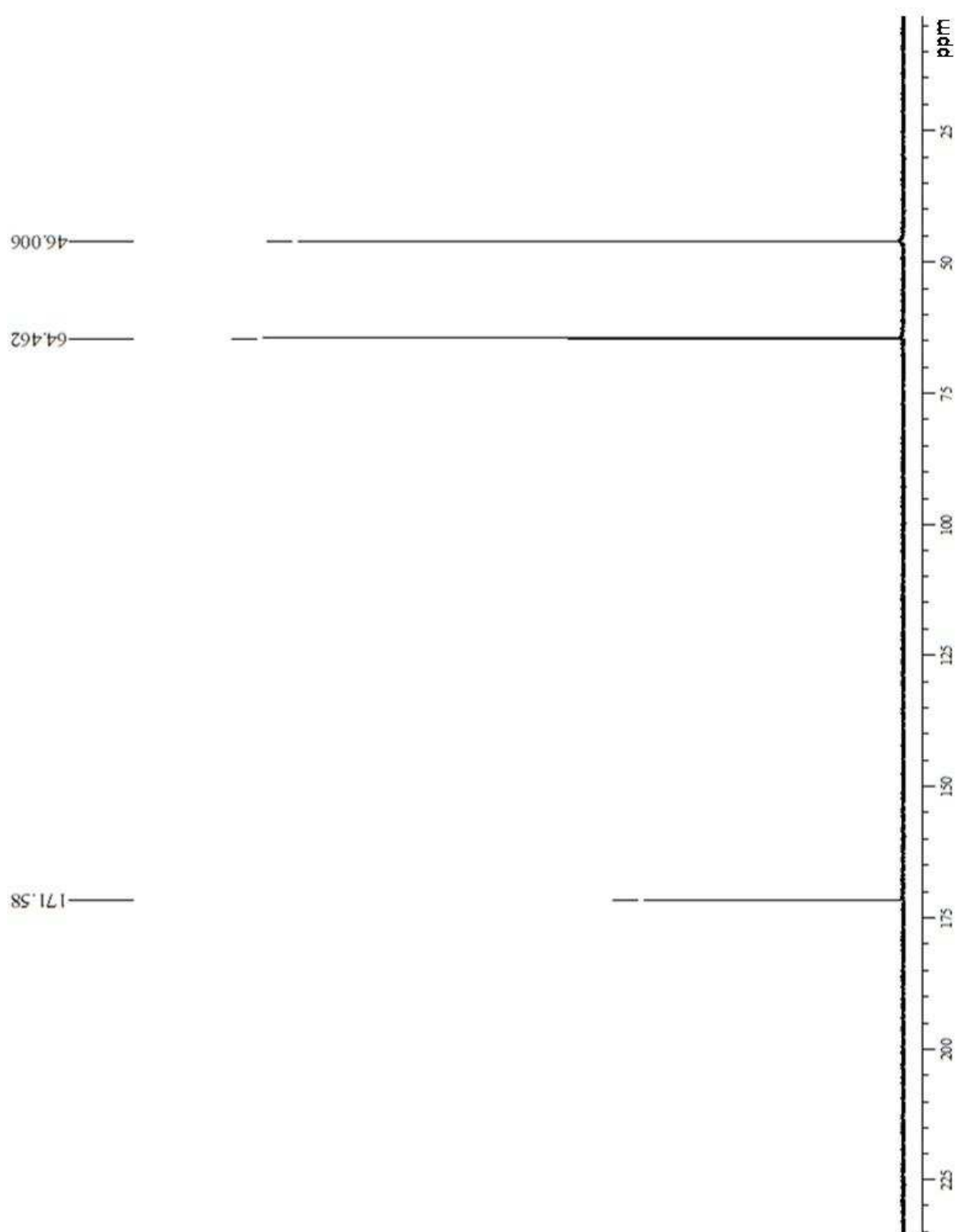
C17. ^1H RMN del ácido fórmico puro.

C18. ^{13}C RMN del ácido fórmico puro.

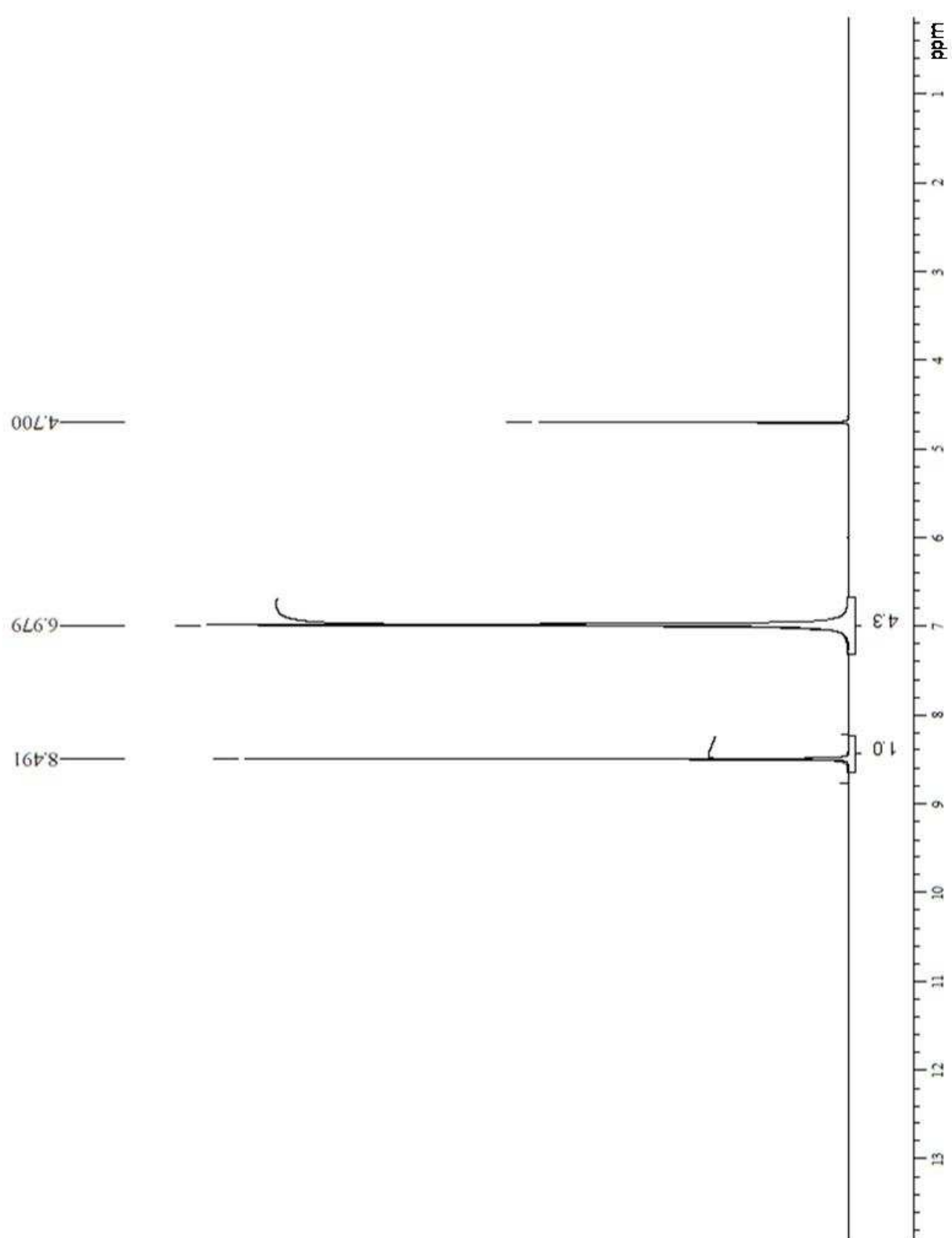


C19. ^1H RMN del sistema {[2-HEAF] + [ETA]}.

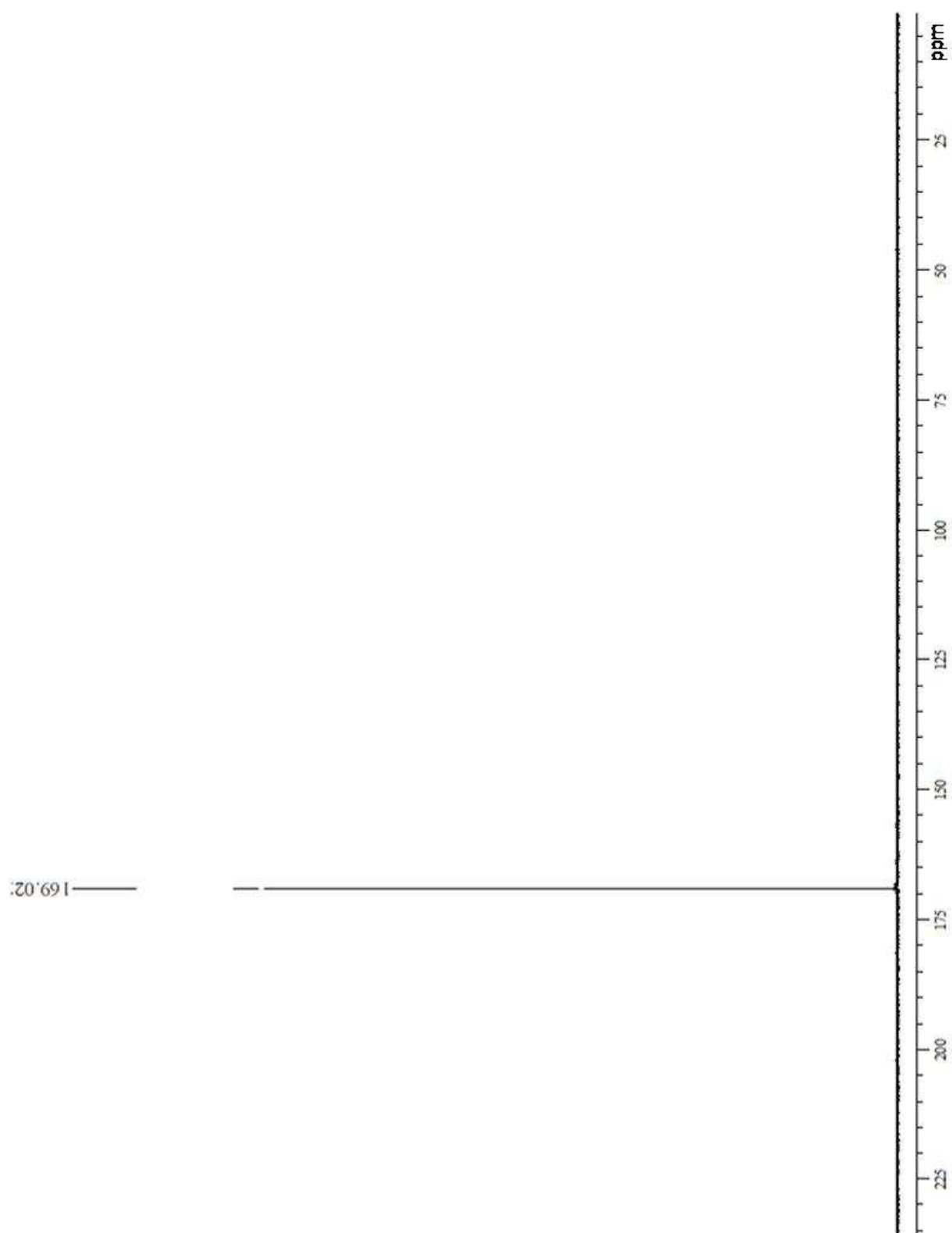
C20. ^{13}C RMN del sistema {[2-HEAF] + [ETA]}.



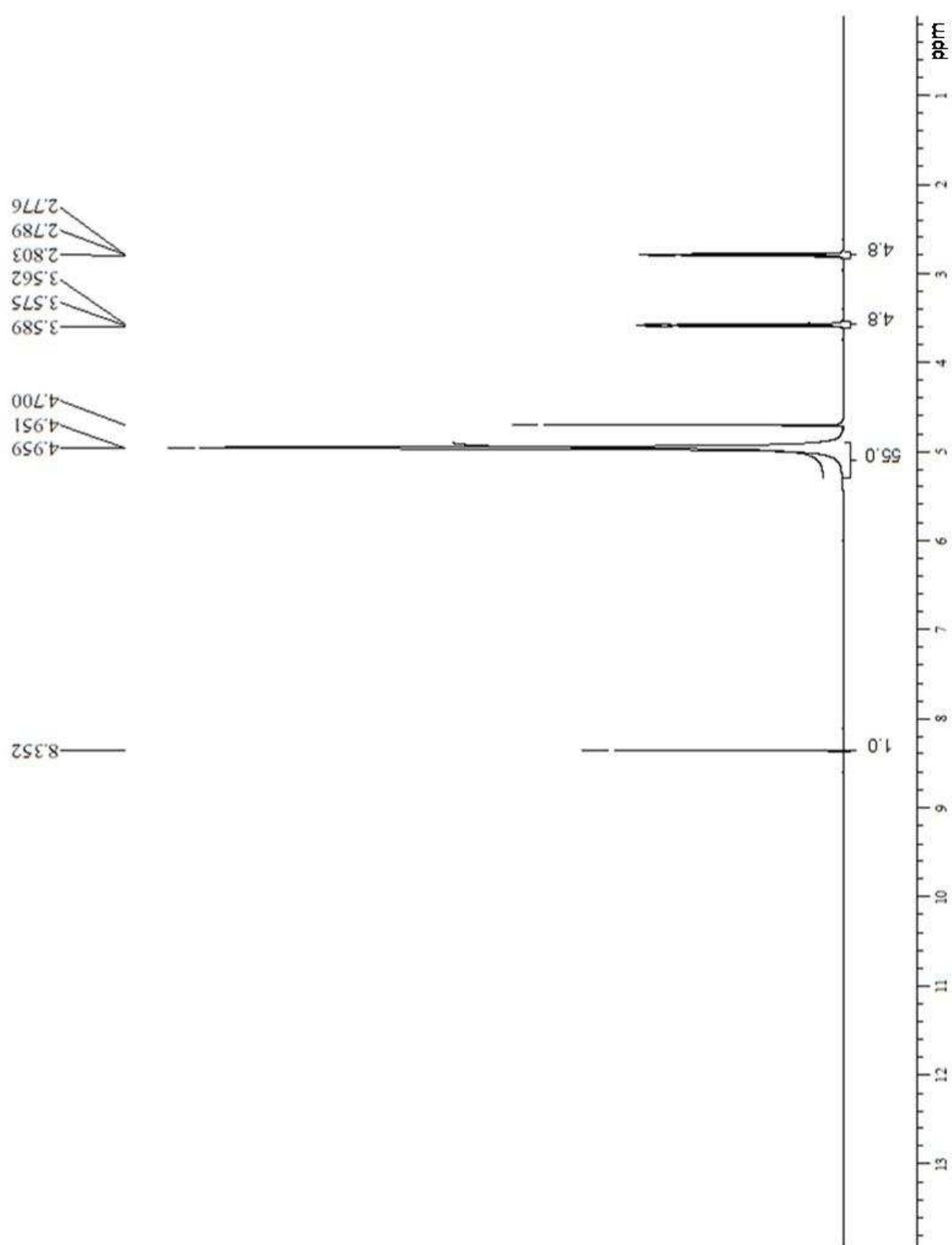
C21. ^1H RMN del ácido fórmico + X=0.7 de agua adicionada.



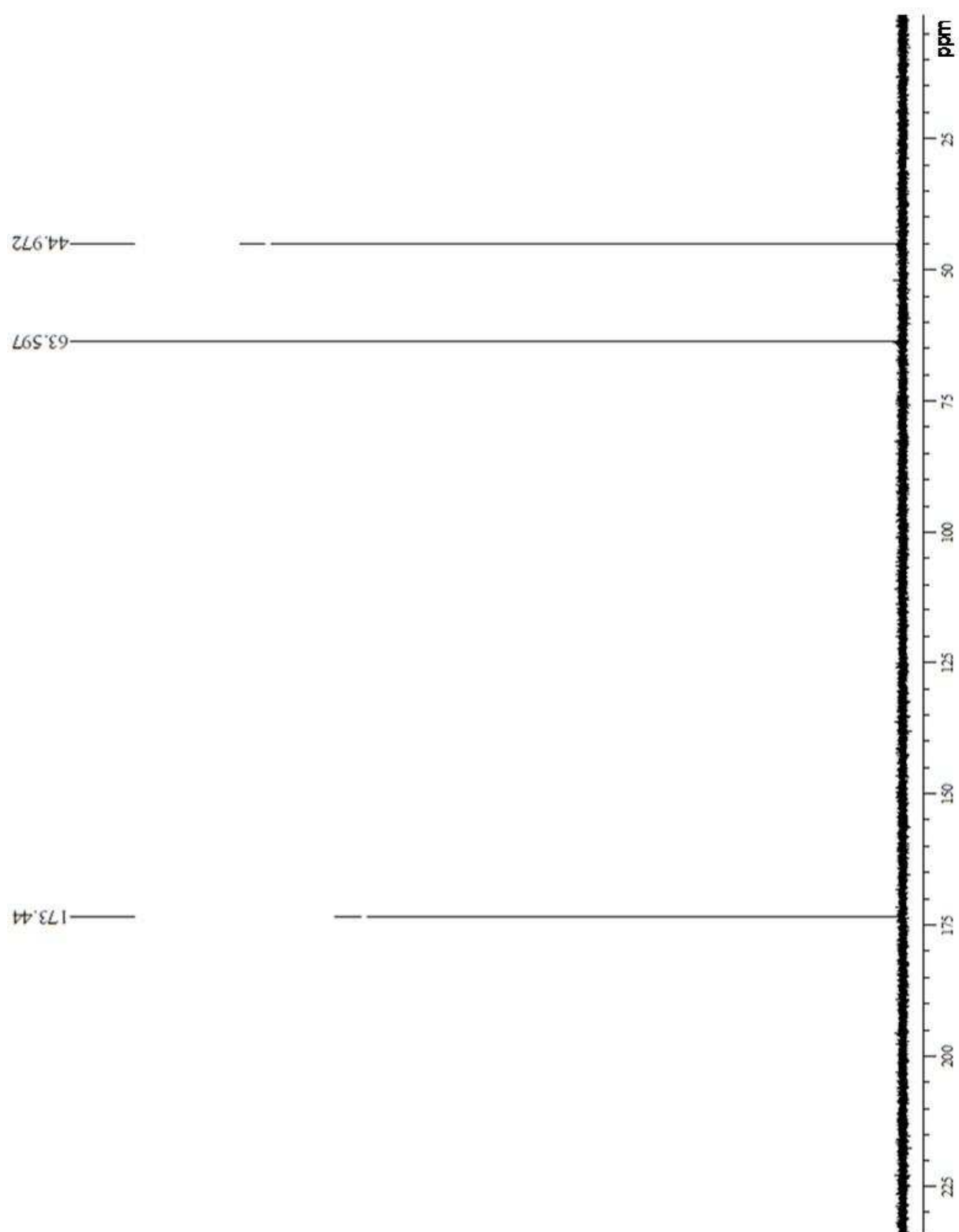
C22. ^{13}C RMN del ácido fórmico + X=0.7 de agua adicionada.

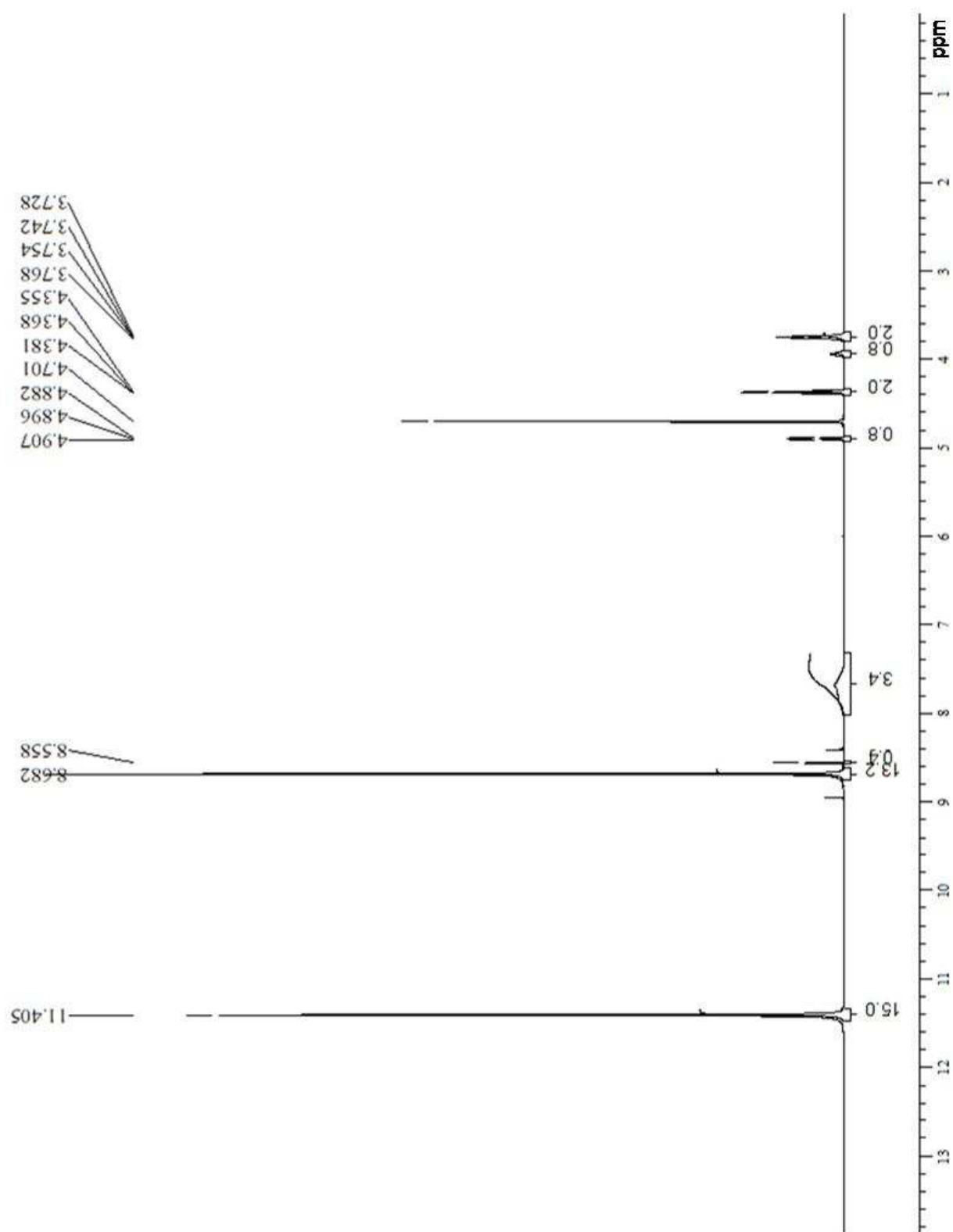


C23. ^1H RMN de la 2-hidroxi etilamina + X=0.7 de agua adicionada.

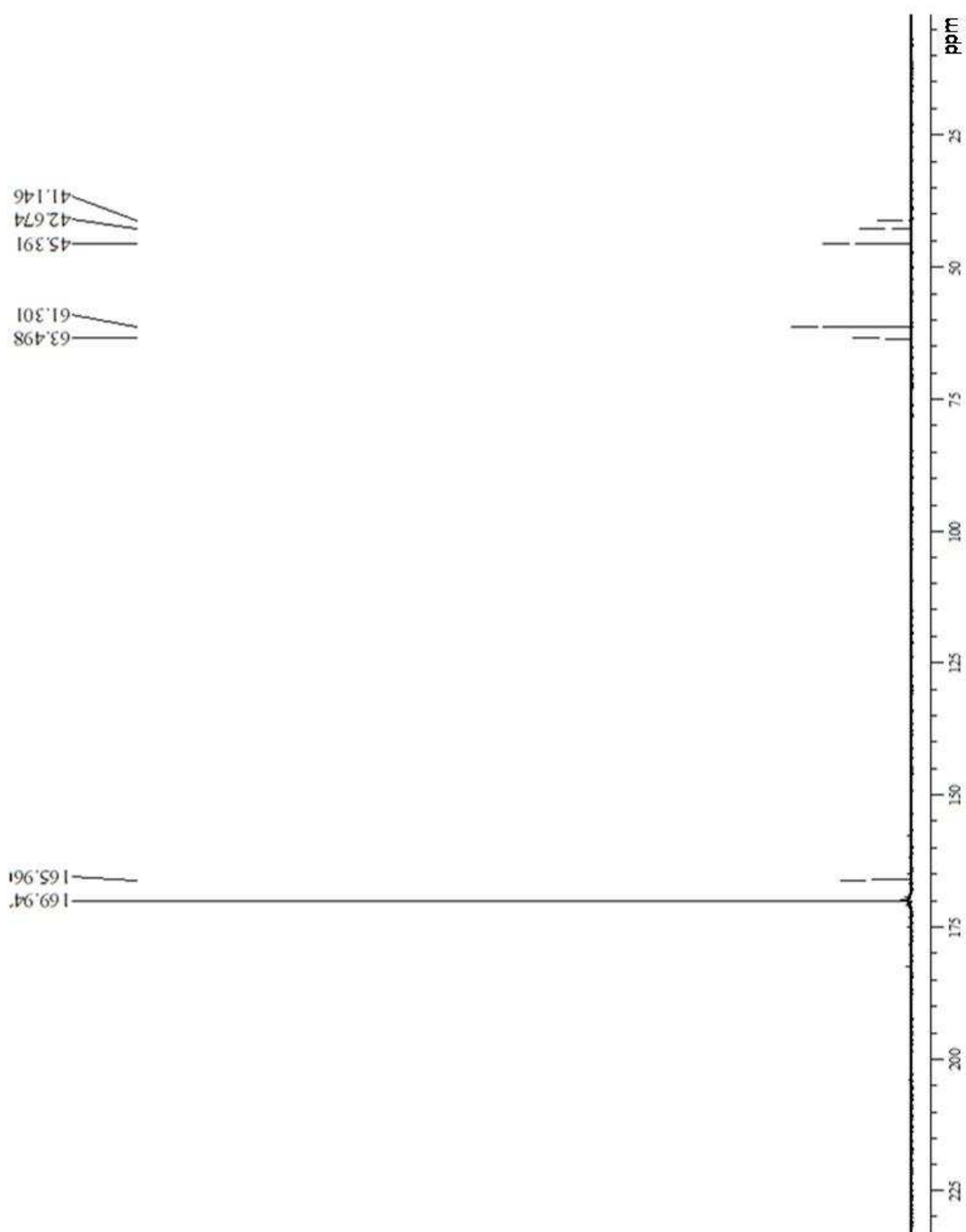


C24. ^{13}C RMN de la 2-hidroxi etilamina + X=0.7 de agua adicionada.

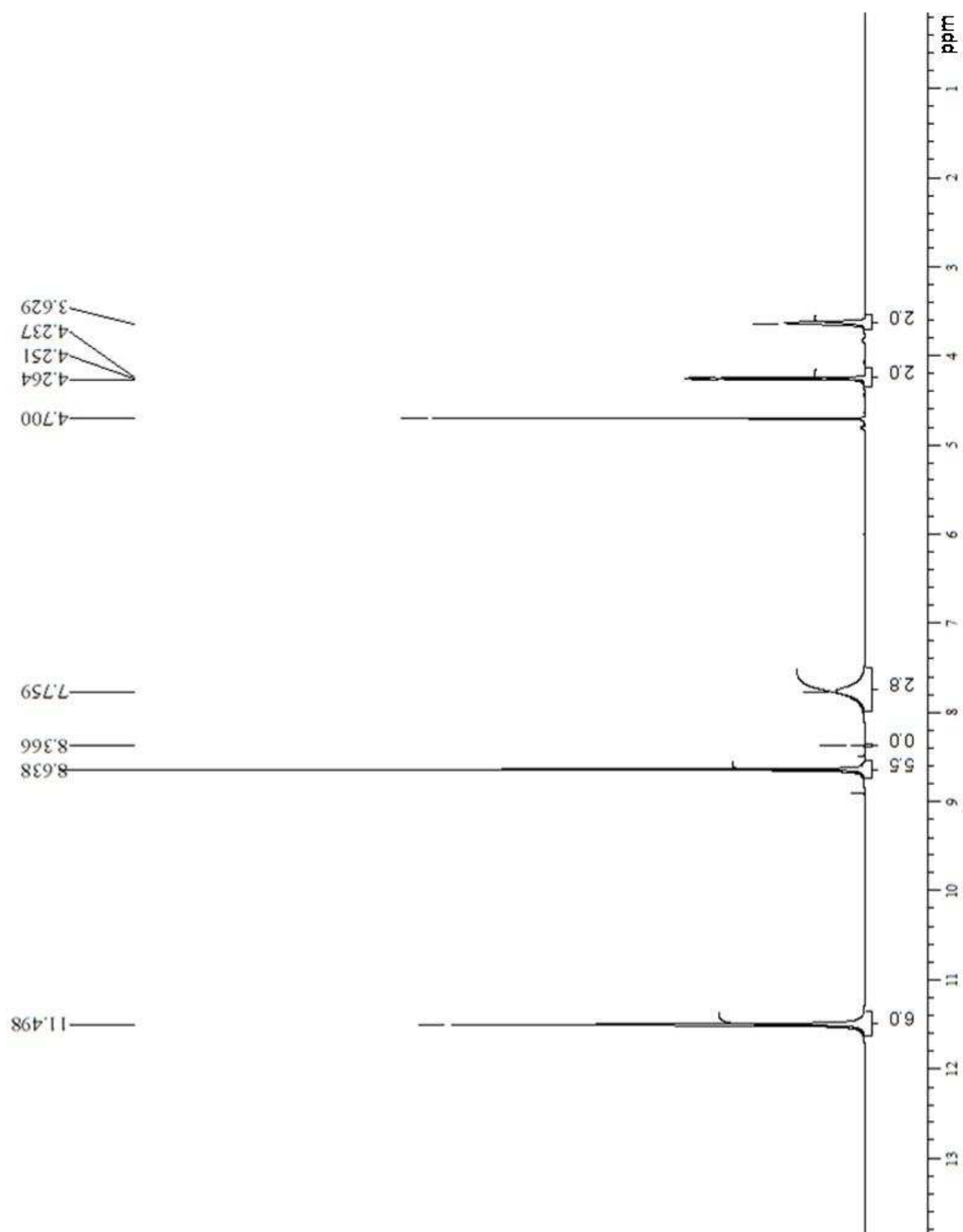


C25. ^1H RMN del sistema {[2-HEAF] + [FA]}.

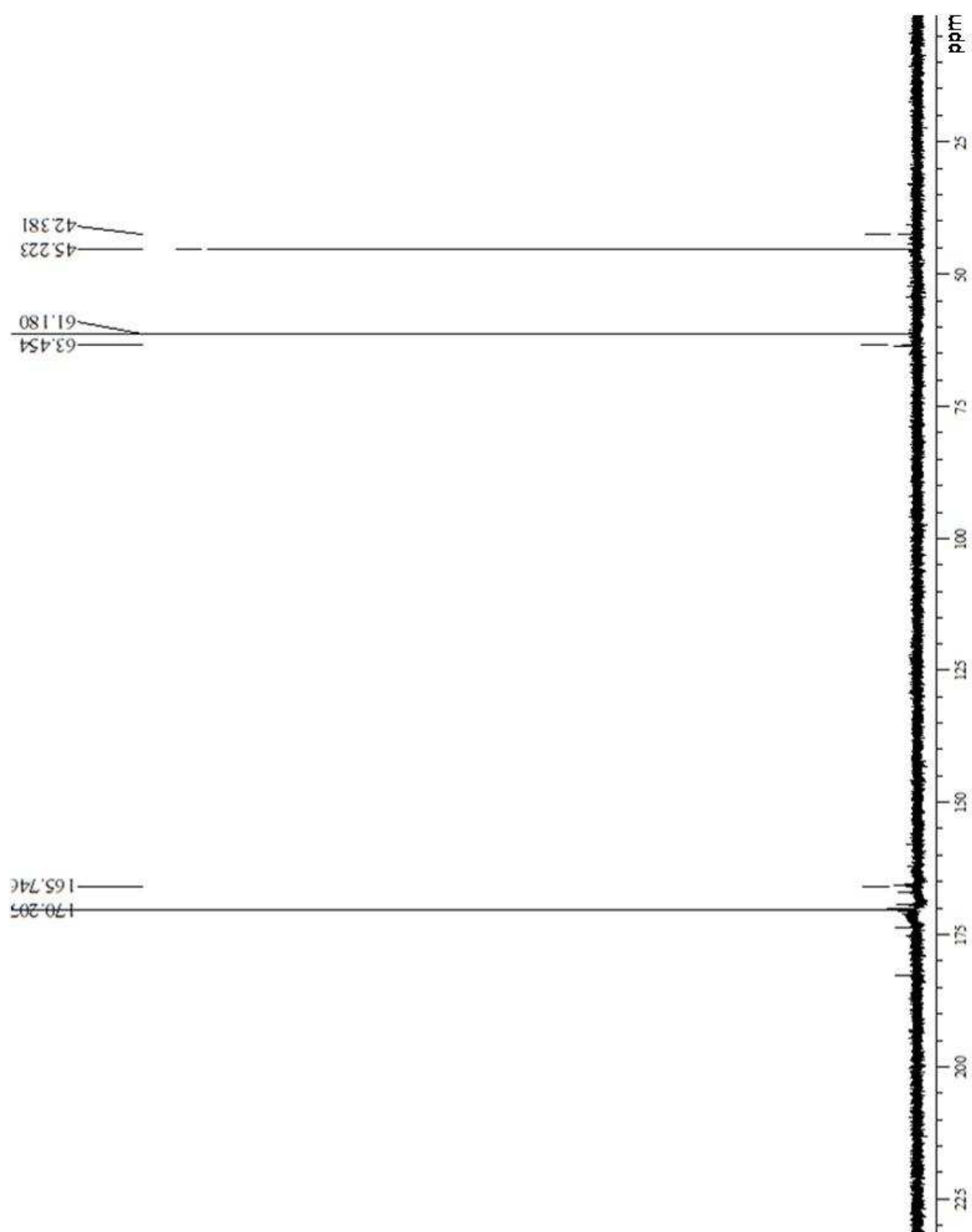
C26. ^{13}C RMN del sistema {[2-HEAF] + [FA]}.



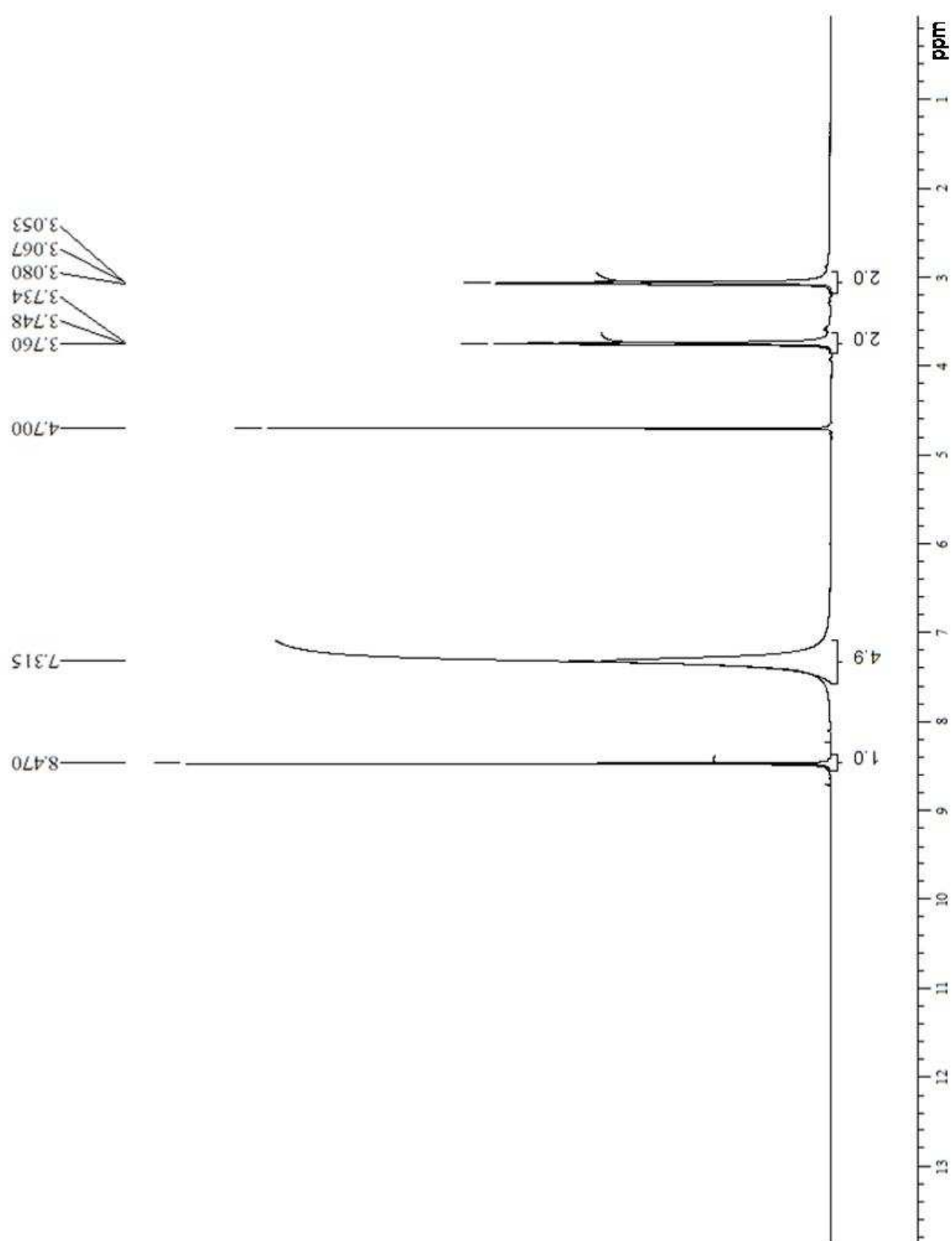
C27. ^1H RMN del sistema {[2-HEAF] + [FA]} con $X=0.7$ de ácido fórmico.



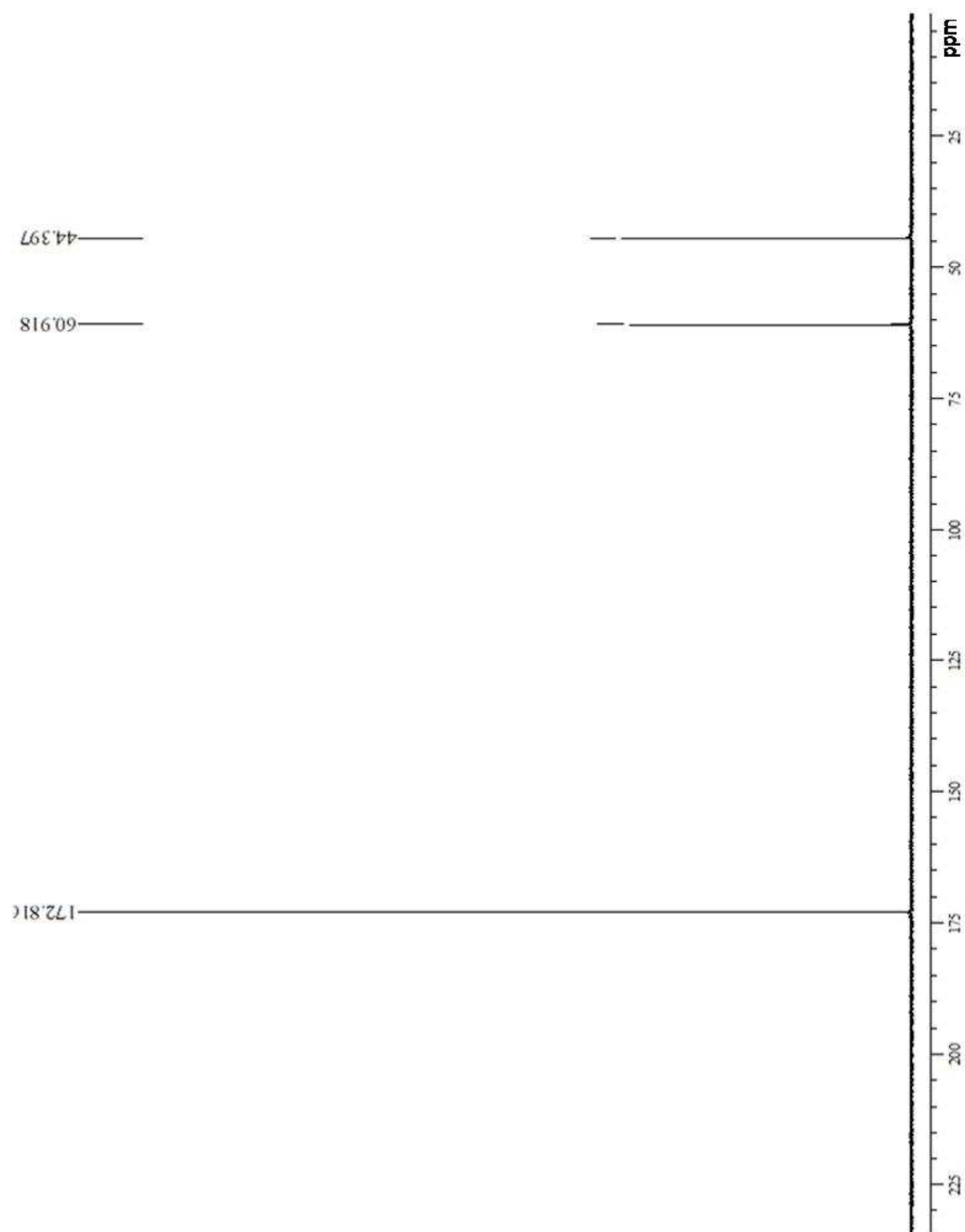
C28. ^{13}C RMN del sistema {[2-HEAF] + [FA]} con X=0.7 de ácido fórmico.



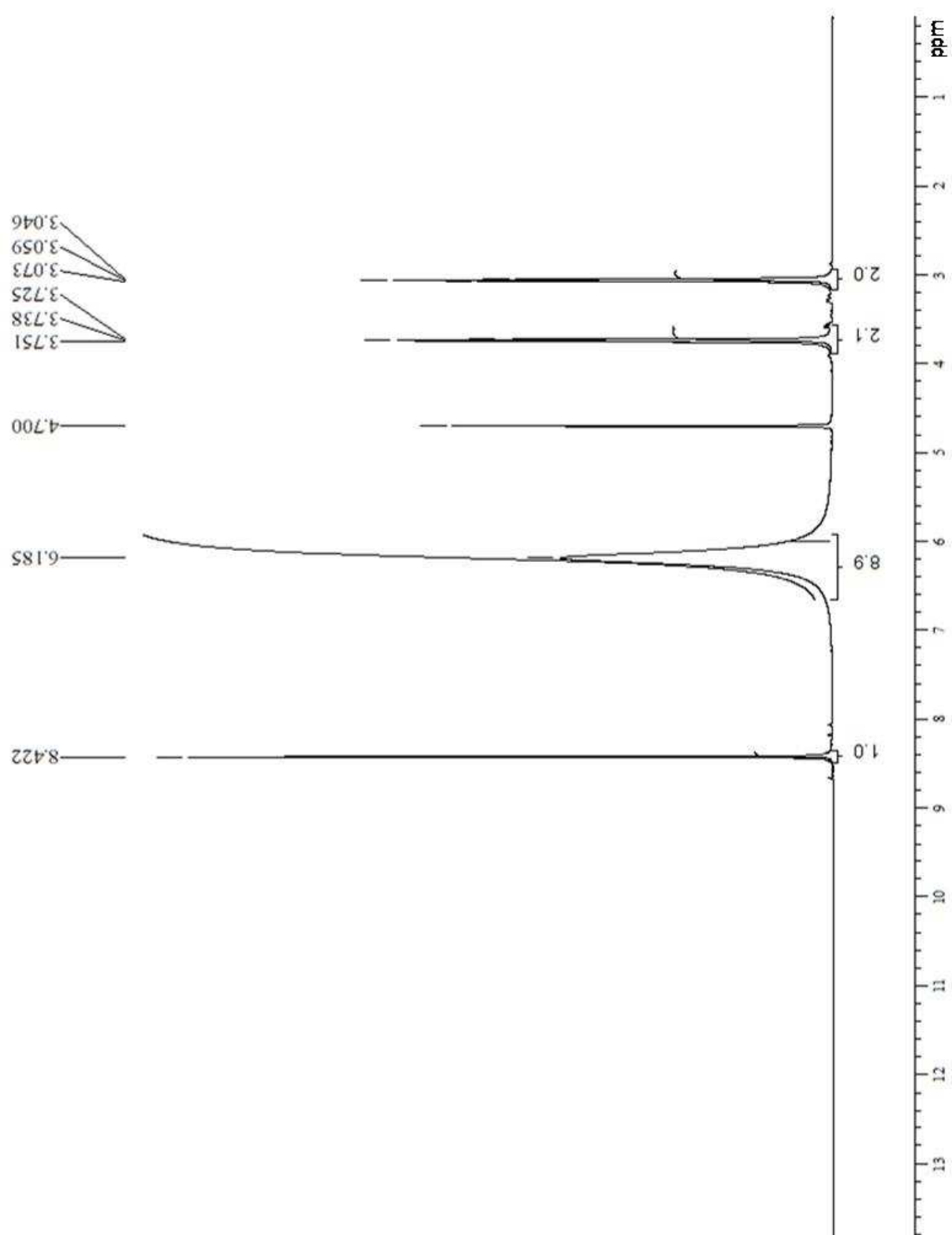
C29. ^1H RMN de la mezcla {[2-HEAF] + H_2O_2 } a 3 horas de exposición.



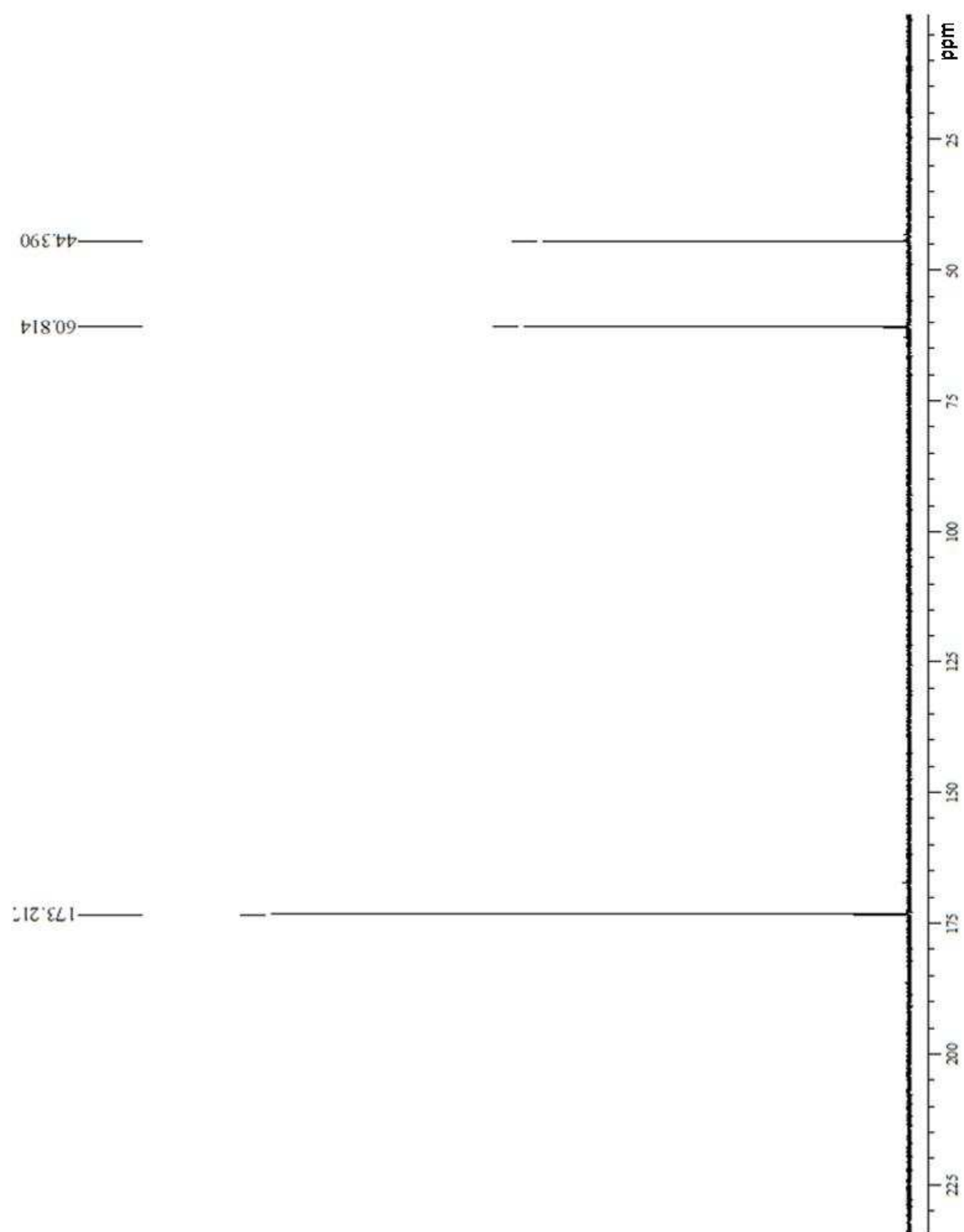
C30. ^{13}C RMN de la mezcla {[2-HEAF] + H_2O_2 } a 3 horas de exposición.



C31. ^1H RMN de la mezcla {[2-HEAF] + H_2O_2 } a 20 días de exposición.



C32. ^{13}C RMN de la mezcla {[2-HEAF] + H_2O_2 } a 20 días de exposición.



-CAPITULO 6-

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 93.
- [2] L. Weiwei, C. Lingyan, Z. Yumei, W. Huaping, Y. Mingfang *Journal of Molecular Liquids* 140 (2008) 68.
- [3] J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis* (2002) 2.
- [4] J. S. Wilkes, *Ionic Liquids in Synthesis* 1 (2002) 1.
- [5] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1784.
- [6] F. Endres, P. A. Abbott, R. MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids* 2 (2007) 15.
- [7] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, O. Hortcsu, *J. of Supercritical Fluids* 43 (2007) 150.
- [8] J. S. Wilkes, *Ionic Liquids in Synthesis* 1 (2002) 2.
- [9] U. Domanska, *Ionic Liquids in Chemical Analysis* 1 (2000) 2.
- [10] J. S. Wilkes, *Ionic Liquids in Synthesis* 2 (2002) 2.
- [11] Sigma-Aldrich, *Ionic Liquids ChemFiles* Vol 5 No. 6.
- [12] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron* 61 (2005) 1015.
- [13] B. R. Clare, *Chem. Commun.* 79 (2008) 2689.
- [14] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, M. Forsyth, *Chem. Commun.* (2006) 1905.
- [15] J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis* 2 (2002) 44.
- [16] U. Domanska, *Ionic Liquids in Chemical Analysis* 3 (2000) 50.

- [17] J. A. Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh, J. W. Magee, *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 37 6 (2005) 569.
- [18] G. B. Appetechi, *J. Electrochem. Soc.* 153 A (2006) 1685.
- [19] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5192.
- [20] M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton, *Anal. Chem.* 79 (2007) 758.
- [21] P. Nockemman, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 131.
- [22] F. Endres, S. Z. Abedin, N. Borissenko, *Phys. Chem.* 220 (2006) 1377.
- [23] M. Gnahn, D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 651 2 (2011) 250.
- [24] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Revelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* 439 (2006) 831.
- [24] K. R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1999) 2133.
- [25] J. W. Snowman, *Downstream Processes: Equipment and Techniques*, Alan R. Liss, Inc. (1988) 315.
- [26] Trulove P. Wiley-Vat. Velag GmbH (2003) 112.
- [27] J. Rivera, M. Pérez, *Simposio de Metrología* (2006).
- [28] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071.
- [29] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 72 12 (200) 2275.
- [30] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168.
- [31] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (2005) 2698.
- [32] J. S. Wilkes, *Ionic Liquids in Synthesis 2* (2002) 49.

- [33] K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2627.
- [34] Y. U. Paulechka, H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, *Thermochimica Acta.* 439 1-2 (2005) 158.
- [35] M. Yoshizara, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15411.
- [36] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 592.
- [37] O. O. Okoturo, T. J. Vandernoot, *Journal of Electroanalytical chemistry.* 568 (2004) 167.
- [38] D. Constantinescu, K. Schaber, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1280.
- [39] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5567.
- [40] A. Jarosik, S. R. Krajewski, A. Lewandowski, P. Radzimski, *Journal of Molecular Liquids* 123 (2006) 43.
- [41] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206.
- [42] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 752.
- [43] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, C. J. Drummond, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22479.
- [44] M. Tariq, P. A. S. Forte, M. F. Costa Gomes, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, *The journal of Chemical Thermodynamics* 41 6 (2009) 790.
- [45] E. I. Roggers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2729.
- [46] S. Mojtaba, M. Beigi, A. Akbar, T. Mohammad, P.S. Mahdi, I. Mohsen *Journal of Molecular Liquids* 157 (2010) 43.
- [47] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* 18 (2005) 275.
- [48] H. Weingärtner *Z. Phys. Chem.* 220 (2006) 1395.

- [49] U. Kaatze J. Solution Chem. 26 (1997) 1049.
- [50] H. Mian-Mian, H. WeingSrtner, Chemphyschem 9 15 (2008) 2172.
- [51] T. Yasuda, S. Nakamura, S. Y. Lee, M. Watanabe, Chemistry Letters 39 (2010) 678.
- [52] D. Wei, A. Ivaska, Analytica Chimica acta 607 (2008) 126.
- [53] T. Welton, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 2459.
- [54] R. Fischer, J. Byé, Bull. Soc. Chim. Fr. 11 (1964) 2920.
- [55] D. Tzur, N. Young, <http://www.hmdb.ca/labm/jsp/mlims/searchNMR.jsp>
- [56] D. Bankmann, R. Giernoth, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 51 (2007) 63.
- [57] E. Cuara, Seminario de Avance CIDETEQ (2010).
- [58] D. F. Kennedy, C. J. Drummond, J. Phys. Chem B 113 (2009) 5690.
- [59] Y. Geng, T. Wang, D. Yu, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, Chinese Journal of Chemical Engineering, 16 2 (2008) 256.
- [60] M. Abraham, M.C. Abraham, Electrochim. Acta 31 (1986) 821.
- [61] U. R. Kapadi, D. G. Hundiwale, N. B. Patil, M. K. Lande, Fluid Phase Equilibria 201 (2002) 335.
- [62] A. Zhu, H. Lijun, F. Maohang, Chemical Engineering Journal 147 (2009) 27.
- [63] L. A. S. Ries, F. A. do Amaral, K. Matos, E. M. A. Martini, M. O. de Souza, R. F. de Souza, Polyhedron 27 (2008) 3287.
- [64] Y. Zhang, H. Wang, K. Diao, J. chem. Thermodynamics 39 (2007) 291.
- [65] M. Anouti, M. Caillon Caravanier, D. Yosra, J. Johan, C. Hardacre, D. Lemordant, J. Chem. Thermodynamics 41 (2009) 799.

- [66] B. Mokhterani, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 677.
- [67] G. Yanfang, W. Tengfang, Y. Dahong, P. Changjun Chinese Journal of Chemical Engineering 16 2 (2008) 256.
- [68] V. V. Kuznetsov, A. K. Lyashchenko, Journal of Molecular Liquids 91 (2001) 21.
- [69] I. M. Abdulagatov, A. Tekin, J. Safarov, J. Solution Chem. 37 (2008) 801.
- [70] I. Bandrés, B. Giner, H. Artigas, F. M. Royo, C. LaFuente, J. Phys. Chem. B 112 10 (2008) 2077.
- [71] Bou Malham Ibrahim, Tumine Mireille J. Chem. Thermodynamics 40 (2008) 718.
- [72] L. M. Varela, J. Carrete, M. Turmine, E. Rilo, O. Cabeza, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 12500.
- [73] L. W. Bahe, J. Phys. Chem. 76 (1972) 1062
- [74] Varela L. M., García M., Sarmiento F., Attwood D., Mosquera V. (2007) J. Phys. Chem. 107 :6415
- [75] R. P. N. Rebelo, V. Danovic-Visak, Z. P. Visak, H. J. R. Guedes, K. R. Seddon, H. C. de Sousa, J. Green Chem 6 (2004) 369.
- [76] Y. Sun-Hwa, K. Ki-Sub, C. Sukjeong, L. Huan, K. Hoon Sik, K. Honggon, Electrochimica Acta 50 (2008) 5399.
- [77] S. Moganty, R. E. Baltus, R. Dipunkar, Chemical Physics Letter 483 (2009) 90.
- [78] L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollar, G. Nagy, J. Biochem. Biophys. Methods 69 (2006) 121.
- [79] M. Arshed, M. Siddique, M. Anwar-UI-Islam, N. Hussain, K. A. Shahid, N. M. Butt, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 224 1-2 (1997) 3.
- [80] S. Rajendran, V. Agnes Brigita, J. Manivannan, J. Jeyasundari, Portugaliae Electrochimica Acta 27 5 (2009) 555.

- [81] Wu Tsi-Yi, Shyh-Gang Su, Yuan.Chung Lin, H. Paul Wang, Ming-Wei Lin, Shr-Tusen Gung, I-Wen Sun *Electrochimica Acta*, Article in Press.
- [82] T. Batchelor, J. Cunder, A. Y. Fadeev, *Journal of Colloid and Interface Science* 330 (2009) 415.
- [83] R. D. Bach, M. D. Su, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* 116 12 (1994) 5379.
- [84] N. Bicak, *Journal of Molecular Liquids* 116 (2005) 15.
- [85] N. Benhlime, D. Lemordant, P. Letellier, *J. Chim. Phys.* 86 (1989) 1919.
- [86] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 2666.
- [87] B. I. Malham, P. Letellier, M. Turmine, *Talanta* 77 (2008) 48.