



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ

TÍTULO DEL PROYECTO:

Evaluación de la influencia de la composición sobre las propiedades químicas y fisicoquímicas del líquido iónico Acetato de 2-hidroxi-etilamonio y mezclas con sus precursores con sales de samario

ALUMNO (A):

Dulce Kristal Becerra Paniagua

NOMBRE DE LOS ASESORES INTERNOS:

Dr. Arnulfo Rosales Quintero

Ing. Juan José Solís Zavala

Ing. Wilbert Morgan BlancoCarrillo

ASESOR EXTERNO:

Dr. Raúl Ortega Borges (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica).

13/Diciembre / 2013

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Raúl Ortega Borges

Contenido

Resumen	1
I. Introducción	2
II. Justificación	3
III. Hipótesis	4
IV. Objetivos	4
V. Caracterización del área en que participo	5
VI. Problemas a resolver	5
VII. Alcances y limitaciones	5
Capítulo 1. Fundamento teórico	6
1.1 Definición de líquido iónico	7
1.1.1 Cationes	7
1.1.2 Aniones	7
1.2 Desarrollo histórico	8
1.3 Clasificación	9
1.3.1 Líquidos iónicos próticos y apróticos	9
1.4 Método de síntesis	10
1.4.1 Reacción de metátesis	10
1.4.2 Neutralización ácido-base	10
1.4.3 Combinación directa	11
1.5 Evaluación y caracterización de la pureza de los LI's	11
1.5.1 Resonancia magnética nuclear	12
1.5.2 Espectroscopía Ultravioleta-visible	12
1.5.3 Espectroscopía Infrarrojo	12
1.6 Propiedades de los líquidos iónicos	13
1.6.1 Bajo punto de fusión	13
1.6.2 Baja presión de vapor	13
1.6.3 Estabilidad térmica	13
1.6.4 Viscosidad elevada	14
1.6.5 Conductividad iónica	14
1.6.6 Densidad superior al agua	14
1.6.7 pH variable	15
1.6.8 Color	15
1.7 Características de lo LI's	15
1.8 Aplicación de los LI's	16
Capítulo 2. Metodología experimental	17
2.1 Reactivos	18
2.2 Síntesis de acetato del 2-hidroxiethylamonio	18
2.3 Caracterización de sales simples y óxidos de samario en el líquido iónico	19
2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo	19
2.3.2 Espectroscopía de ultravioleta-visible	20

2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear	21
2.4 Caracterización de sales simples y óxidos de samario en mezclas del líquido iónico	21
2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo	22
2.4.2 Espectroscopía de ultravioleta-visible	22
2.4.3 Resonancia Magnética Nuclear	22
2.5 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de interés de sales simples y óxidos de samario en el líquido iónico	23
2.5.1 Conductividad eléctrica	23
2.6 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de sales simples y óxidos de samario en mezclas en el líquido iónico	23
2.6.1 Conductividad eléctrica	23
Capítulo 3. Resultados y discusión	24
3.1 Síntesis del líquido iónico (acetato del 2-hidroxiethylamonio)	25
3.2 Espectros de IR de la sal simple acetato de samario en el líquido iónico	26
3.3 Espectros de UV de la sal simple acetato de samario en el líquido iónico	29
3.4 RMN de la sal simple acetato de samario en el líquido iónico	32
3.5 Espectros de IR de la sal simple acetato samario en mezclas del líquido iónico	34
3.6 Espectros de UV de la sal simple acetato de samario en mezclas del líquido iónico	36
3.7 Conductividad eléctrica de la sal simple acetato de samario en el líquido iónico	37
3.8 Conductividad eléctrica de la sal simples acetato de samario en mezclas del líquido iónico	37
Capítulo 4. Conclusiones y Recomendaciones	38
VIII. Referencias bibliográficas	39
IX. Anexos	
Cronograma de actividades	41
Agradecimientos	

Índice de tablas

Tabla 1	Bandas de absorción en los espectros de IR de los grupos funcionales localizados	28
Tabla 2	Valores de vibraciones registradas °C	29
Tabla 3	Conductividades eléctricas del LI con acetato de samario a 25°C	37
Tabla 4	Conductividades eléctricas del LI con exceso de ETA a 25°C	38
Tabla 5	Conductividades eléctricas del LI con exceso de Ácido Acético a 25°C	38

Índice de figuras

Figura 1	Cationes típicos para la síntesis de líquidos iónicos, a) heterocíclicos, b) heterocíclicos aromáticos, c) basados en amonio, fosfonio y sulfonio	7
Figura 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	8
Figura 3	Incremento en el número de publicaciones sobre líquidos iónicos con respecto al Tiempo.	9
Figura 4	Reacción general de a) líquidos iónicos próticos y b) líquidos iónicos apróticos	9
Figura 5	Síntesis vía neutralización ácido-base del líquido iónico acetato de 2-hidroxi etilamonio	11
Figura 6	Diversas aplicaciones de los líquidos iónicos	16
Figura 7	Montaje de celda para síntesis de líquido iónico, acetato de 2 - hidroxietilamonio	18
Figura 8	Muestras del LI con las sales y el óxido de samario	19
Figura 9	Espectrofotómetro de Infrarrojo marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 570	20
Figura 10	Espectrofotómetro de Infrarrojo marca Thermo Scientific, modelo EVOLUTION ARRAY	20
Figura 11	Espectrofotómetro de RMN- ¹ H marca Anasazi Instrument Inc, modelo Eft-60	21
Figura 12	Muestras de sales y el óxido de samario en mezclas del líquido iónico	22
Figura 13	Módulo de conductividad con control táctil marca Metrohm	23
Figura 14	Fotografía del LI obtenido (Acetato de 2-hidroxietilamonio)	25
Figura 15	a) LI con acetato de samario, b) LI con sulfato de samario, c) LI con óxido de samario	25
Figura 16	Espectros de IR del A) Acetato de 2-hidroxietilamonio y con diferentes concentraciones de Sm (C ₂ H ₃ O ₂) ₃ , B) 0.01M, C) 0.05M y D) 0.5M	26
Figura 17	Espectros de IR de A) Etanolamina, B) Ácido acético y C) líquido iónico	27
Figura 18	Espectros de UV del LI a diferentes concentraciones de acetato de samario	29
Figura 19	Espectros de UV del LI con sus precursores	30
Figura 20	Espectros de RMN-H del A) Acetato de 2-hidroxietilamonio y con diferentes concentraciones de Sm (C ₂ H ₃ O ₂) ₃ , B) 0.01M, C) 0.05M y D) 0.5M	31
Figura 21	Espectros de RMN-H del C) LI puro con sus precursores, A) etanolamina y B) ácido acético	32
Figura 22	Espectros de IR del A) LI con exceso de etanolamina y con diferentes concentraciones de Sm (C ₂ H ₃ O ₂) ₃ , B) 0.01M, C) 0.05M y D) 0.5M.	34
Figura 23	Espectros de IR del A) LI con exceso de ácido acético y con diferentes concentraciones de Sm (C ₂ H ₃ O ₂) ₃ , B) 0.01M, C) 0.05M y D) 0.5M	35
Figura 24	Espectros de UV del LI en exceso de etanolamina con diferentes concentraciones de acetato de samario	36
Figura 25	Espectros de UV del LI en exceso de ácido acético con diferentes concentraciones de acetato de samario.	36

**Evaluación de la influencia de la
composición sobre las propiedades
químicas y fisicoquímicas del líquido
iónico Acetato de 2-hidroxietilamonio y
mezclas con sus precursores con sales
de samario**

RESUMEN

Los líquidos iónicos (LI) son disolventes o medios de reacción alternativos de gran interés debido a sus propiedades pocas convencionales. Este interés se debe principalmente a que estos compuestos poseen una baja presión de vapor a temperaturas y presiones moderadas, que pueden considerarse compuestos no volátiles. Siendo considerados una solución adecuada para la renovación del uso de solventes orgánicos. En el presente trabajo se estudia el efecto de la composición química y fisicoquímica de la solubilidad de la sal acetato de samario en el líquido iónico Acetato de 2-hidroxietilamonio sintetizado a partir de los precursores etanolamina y ácido acético.

Se determinó la influencia de la composición química y fisicoquímica de la sal acetato de samario a tres concentraciones diferentes en el líquido iónico sobre las variaciones en espectroscopia infrarroja (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia ultravioleta-visible y conductividad eléctrica. Así como también, añadiéndole un exceso de sus precursores a las mismas concentraciones de la sal de samario ya antes mencionadas, haciendo posible modificar sus propiedades de manera controlada, incrementando su potencial de aplicación.

Los resultados obtenidos muestran que el acetato de samario tiene una excelente solubilidad en el líquido iónico, la caracterización por FTIR no permitió observar ningún cambio en la estructura de los grupos funcionales. Existió una variación en las conductividades así como en los espectros de UV- Visible, debido a que existen impurezas en el medio que impiden la caracterización de las muestras en cuestión.

I. INTRODUCCIÓN

Muchos de los procesos productivos establecidos en la industria química, requieren elevados consumos de energía y generan grandes cantidades de residuos. Algunos datos pueden ilustrar esta afirmación, por ejemplo, el consumo de energía de la industria química supone el 34% del consumo de energía mundial [1] y la cantidad total de residuos peligrosos generados en México es de 3, 729,196.69 toneladas/año [2]. Conforme aumentan las condiciones para el cuidado del medio ambiente, se incrementa la necesidad de reemplazar los procesos existentes por nuevas tecnologías limpias. Así, el continuo desarrollo que se está llevando a cabo en diversas áreas, y en particular en la industria química, va orientado al diseño, desarrollo e implementación de productos y procesos que sean más respetuosos con el ambiente, que resulten más económicos, que utilicen menos cantidades de energía, de materias primas, que disminuyan la generación de residuos peligrosos y emisiones a la atmósfera.

De ellos, resalta la búsqueda de disolventes alternativos, debido a que, por ejemplo, existe una problemática de toxicidad asociada a los disolventes orgánicos, que son indispensables para llevar a cabo muchos procesos en solución utilizados en una amplia diversidad de procesos químicos de síntesis o de separación. En este sentido, los disolventes orgánicos representan el 85 % de la masa no acuosa manejada en los procesos además que su eficiencia de recuperación es de solamente entre el 50 y el 80 % [3].

Los líquidos iónicos representan una alternativa con enorme potencial. Son sales orgánicas compuestas mayormente por iones que se encuentran en estado líquido a temperaturas próximas al ambiente. A estos nuevos disolventes se les ha atribuido el calificativo de “verdes” por el hecho de presentar una presión de vapor muy baja y pueden ser recuperables [4], siendo más fácilmente reciclables y reutilizables. Así mismo, su empleo como medios de reacción y separación podría ofrecer una solución a los problemas de emisión de disolventes y de generación de residuos. Además, las propiedades de los líquidos iónicos son fácilmente modulables mediante la adecuada selección del anión y catión constituyentes del líquido iónico [5,6], lo que permitirá diseñar un líquido iónico para cada aplicación concreta. Esta propiedad de los líquidos iónicos haría posible el diseño de líquidos iónicos de baja toxicidad y alta degradabilidad [7].

Los LI presentan además la ventaja de poder ser utilizados directamente como electrolitos por ser conductores a temperatura ambiente, con viscosidades y conductividades que abarcan un amplio dominio de valores. Existen diferentes tipos de clasificación de los LI, considerando ya sea el origen de sus constituyentes (orgánicos e inorgánicos), su evolución histórica (LI de primera, segunda, tercera o cuarta generación) y de acuerdo con su factibilidad de aceptar o no protones (LI

próticos y apróticos) [8]. Desde el punto de vista químico y electroquímico son los LI próticos, formados a través de una reacción de neutralización ácido-base entre un ácido y una base de Brönsted. Lo que permite que sean sintetizados a partir de procesos relativamente sencillos y que exista un gran número de precursores potenciales para ser utilizados en la generación de LI de este tipo. Por ello mismo, presentan la posibilidad de tener propiedades químicas fácilmente modulables en función del tipo de precursores utilizados y de la composición del LI obtenido (proporciones de precursores utilizadas, uso de co-disolventes, etc) [9].

Este trabajo se enfoca precisamente al uso del LI a base de acetato de 2-hidroxiethylamonio, como disolvente ecológicamente adecuado por su mínima toxicidad y por sus características específicas de viscosidad y de conductividad que le confieren condiciones particulares de transferencia de masa y de carga. Estos medios a estudiar (LI puro, mezcla con tres diferentes sales de samario en diferentes proporciones y mezcla con sus precursores en diferentes proporciones y sales de samario) serán utilizados como estudios preliminares, para posteriormente poder realizar un electrodeposición, así poder encontrar las condiciones adecuadas, y por la similitud química con el Uranio, extrapolarlo para intentar hacer la recuperación de un combustible nuclear agotado.

II. JUSTIFICACIÓN

Los elementos de transición interna (lantánidos y actínidos) bajo su forma metálica o de óxido/hidróxido, presentan un especial interés por sus aplicaciones tecnológicas bajo la forma de productos de alto valor agregado o alta especialidad para aplicaciones muy específicas. Por ejemplo, para el caso de los lantánidos la obtención por vía electroquímica de depósitos metálicos permite contar con materiales con propiedades magnéticas y superconductoras particulares y de igual forma la obtención de películas de óxidos e hidróxidos por precipitación inducida por vía electroquímica permite preparar materiales de alta eficiencia para la protección contra la corrosión de materiales metálicos de uso común industrial.

Para el caso de los actínidos, el electrodeposición presenta un interés particular como etapa de separación en el proceso de retratamiento del combustible nuclear agotado así como en física nuclear para la determinación de parámetros neutrónicos necesarios para la simulación del funcionamiento de reactores e incineradores nucleares. A este respecto, una de las orientaciones de la ley del programa francés del 28 de junio de 2006 relativo a la gestión durable de los desechos radioactivos, se centra en el desarrollo de procesos de tratamiento del combustible agotado. El desarrollo de un proceso de electrodeposición de actínidos se integra perfectamente a este objetivo. Además, el proyecto CACAO (Chimie des Actinides et Cibles radioActives à Orsay) ha permitido la instalación de una unidad dedicada a la fabricación y

caracterización de blancos de isótopos radiactivos. Estas películas delgadas son altamente requeridas tanto por los físicos como por los astrofísicos para determinar los parámetros nucleares del ciclo electronuclear y para estudiar los elementos superpesados. En relación con lo anterior, en un contexto de separación un depósito bajo la forma de óxido o hidróxido es satisfactorio aunque la presencia de oxígeno es problemática para ciertas mediciones de Física Nuclear. Sin embargo, los actínidos por ser elementos altamente electropositivos requieren de potenciales de reducción muy negativos por lo que su preparación en forma metálica no es posible en solución acuosa. Por ello, los líquidos iónicos (LI) tienen el potencial de poder ser utilizados para obtener tanto recubrimiento de óxidos como metálicos de actínidos. De manera equivalente, puede preverse la aplicación de los LI para el estudio de los lantánidos, por ser elementos de la misma familia de elementos de transición interna que los actínidos y comparar bajo esta base sus aspectos de comportamiento químico común.

III. HIPÓTESIS

Evaluar el comportamiento químico y fisicoquímico del líquido iónico Acetato de 2-hidroxiethylamonio modificando su composición por adición de sus precursores y sales de samario.

IV. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el comportamiento químico y electroquímico de las sales de Samario en el líquido iónico a base de aniones de ácidos carboxílicos de cadena corta, y mezclas con sus precursores.

Objetivos específicos

1. Sintetizar el líquido iónico acetato de 2-hidroxi ethilamonio a partir de ácido acético y 2-hidroxi ethilamina y con un exceso de cada uno de sus precursores.
2. Realizar las pruebas de solubilidad de las diferentes sales de Samario en el LI y en sus mezclas.
3. Estudiar el comportamiento químico de las diferentes sales de Samario en el LI y sus mezclas, con el fin de identificar las especies químicas predominantes y su variación en función de la composición.
4. Estudiar el comportamiento electroquímico de las diferentes sales de Samario en el LI y sus mezclas, la composición sobre las reacciones electroquímicas que determinan el intervalo de potenciales útiles en cada medio.

V. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA EN QUE PARTICIPO

Esta investigación se realizó en los laboratorios de Electroquímica I y Electroquímica II de ampliación de Tecnología Ambiental en el Centro de Investigación de Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, (CIDETEQ), ubicado en Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro S/N.

VI. PROBLEMAS A RESOLVER

Fundamentalmente este proyecto surge por la búsqueda de disolventes alternativos como solución a problemas de toxicidad asociada a los disolventes orgánicos, que son indispensables para llevar a cabo muchos procesos en solución utilizados en una amplia diversidad de procesos químicos de síntesis o de separación.

Un aspecto importante a remediar en el proyecto está relacionado con el hecho de que tanto los lantánidos como los actínidos existen en una gran variedad de estados de oxidación lo que conlleva la necesidad de realizar estudios de especiación en solución. Por ejemplo, en solución acuosa ácida, los elementos uranio, neptunio y plutonio pueden existir en estados de oxidación de III a VI. En LIs existe poca información relativa al respecto por lo que en primer lugar se plantea en el proyecto llevar a cabo la especiación de sales y óxidos de este elemento, samario. En efecto, es importante poder encontrar los parámetros de operación que permitan la solubilización de lantánidos y actínidos; además, en ciertos grados de oxidación se sabe que estos elementos son inestables en agua y será necesario evaluar su estabilidad en los LIs a estudiar.

VII. ALCANCES Y LIMITACIONES

Alcances: los líquidos iónicos constituyen un verdadero tipo de disolventes diferente de los disolventes moleculares y de las sales fundidas de alta temperatura. La química de coordinación y las propiedades redox de los elementos del grupo f en estos medios es aún poco conocida. De esta forma, este proyecto de investigación se enfoca al estudio de la especiación, caracterización química y comportamiento electroquímico de lantánidos, tomando como elemento representativo el samario en los LI para compararlo con los resultados que se obtengan en paralelo para el uranio, elegido como elemento representativo del grupo de los actínidos

Limitaciones: hasta el momento solo se han estudiado tres diferentes sales de Samario en el LI y solo una de ellas, el acetato de Samario, ha sido soluble en este y es a la única muestra que se le ha podido caracterizar y evaluar sus propiedades químicas, fisicoquímicas y electroquímicas.

Capítulo 1.- Fundamento teórico

1.1 Definición de líquido iónico

¿Qué es un líquido iónico? es aquel material o fluido que está compuesto mayormente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es del orden de los 100 °C).

La naturaleza del catión y anión son las que determinan las propiedades de un líquido iónico. [10].

1.1.1 Cationes

Los cationes se pueden clasificar de acuerdo a su empleo en los LI: cationes heterocíclicos (Figura.1a), cationes heterocíclicos aromáticos (Figura. 1b) y cationes basados en amonio, fosfonio y sulfonio (Figura.1c) [12].

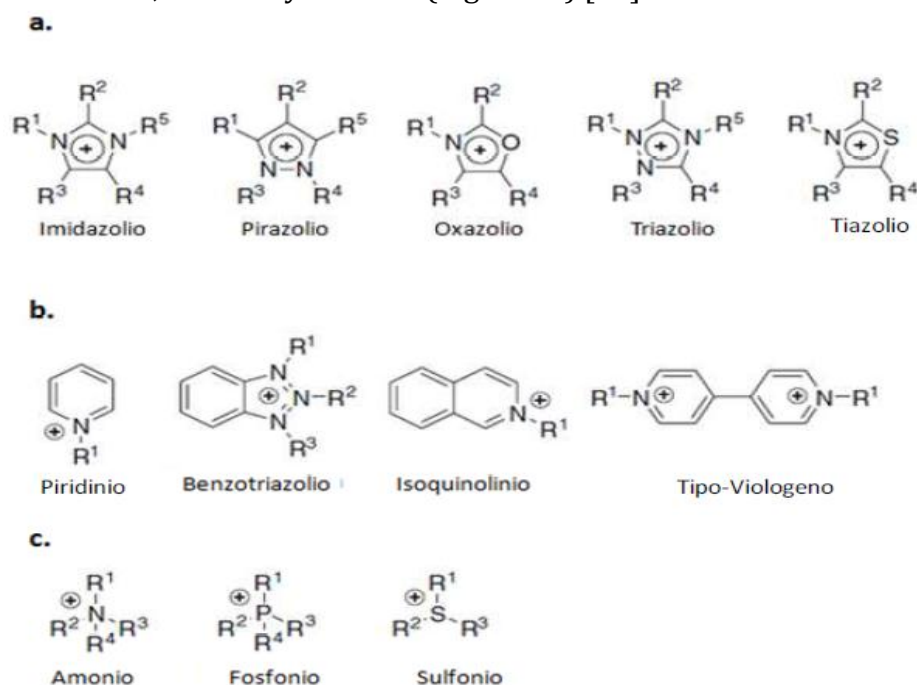


Figura 1.- Cationes típicos para la síntesis de líquidos iónicos, a) heterocíclicos, b) heterocíclicos aromáticos, c) basados en amonio, fosfonio y sulfonio [12].

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 (Figura 2a), basados en fósforo o azufre (Figura 2b) y los basados en boratos o boranos (Figura 2c).

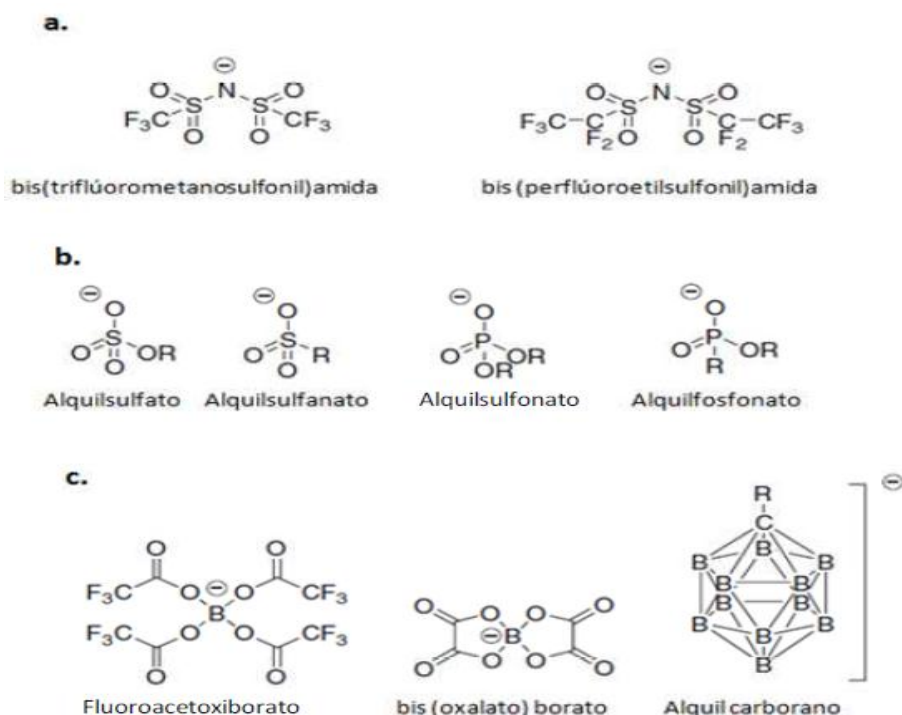


Figura 2.- Aniones típicos para la síntesis de líquidos iónicos, a) basados en amidas, b) basados en fósforo y azufre y c) basados en boratos y boranos [12].

1.2 Desarrollo histórico

Wilkes et al. [14] Menciona que la primera referencia que se conoce sobre la síntesis de un líquido iónico fué 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. Fué 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 creó la base, para posteriores desarrollos. 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, fué 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 cloroaluminatos.

A partir de la última década, se ha observado un aumento significativo en el número de publicaciones realizadas sobre líquidos iónicos (Figura 3) [15]. Es a partir de la necesidad de procesos con menor o nulo impacto ambiental, el interés en los líquidos iónicos como nuevos solventes.

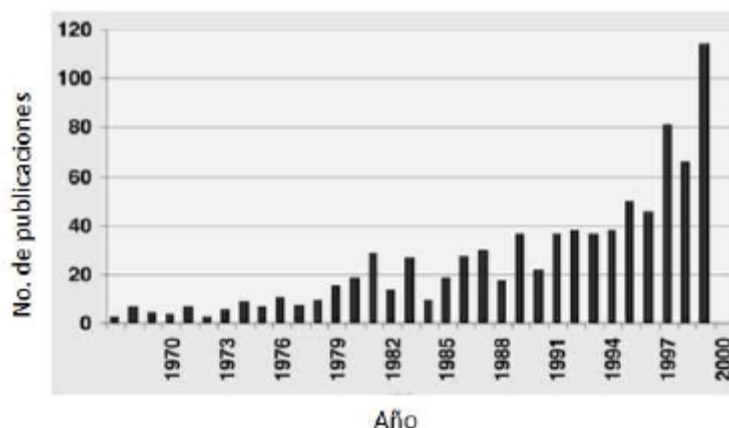


Figura 3.-Incremento en el número de publicaciones sobre líquidos iónicos con respecto al tiempo.

1.3 Clasificación

Se puede clasificar a los líquidos iónicos desde dos enfoques, la naturaleza de los precursores y el tipo de reacción de síntesis. La descripción para el presente trabajo se limita a la clasificación por el tipo de líquido iónico generado (prótico y aprótico) [16].

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 se lleva 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 4 se da un ejemplo de síntesis para cada tipo de líquido iónico.

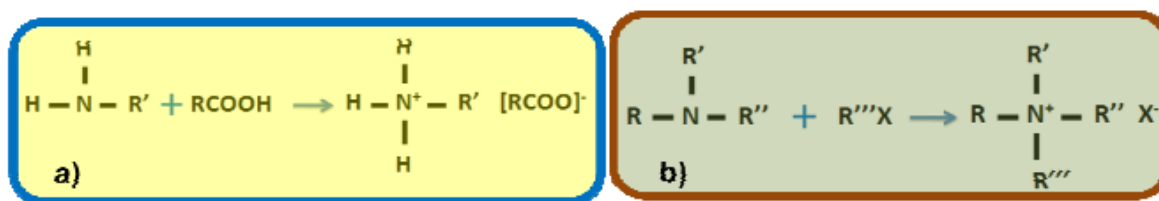


Figura 4.- Reacción general de a) líquidos iónicos próticos y b) líquidos iónicos apróticos

1.4 Método 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].

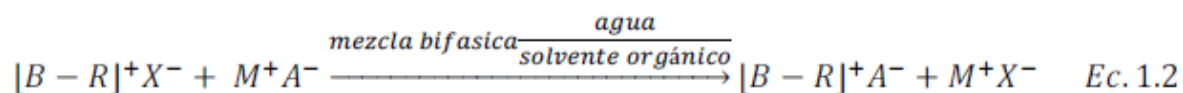
1.4.1 Reacción de metátesis

Una gran parte de los líquidos iónicos actualmente reportados, han sido preparados vía metátesis (también conocida como de doble reemplazamiento) 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 (Figura 5) la reacción de formación del líquido iónico acetato de 2-hidroxi etilamonio como ejemplo de una reacción de éste tipo.

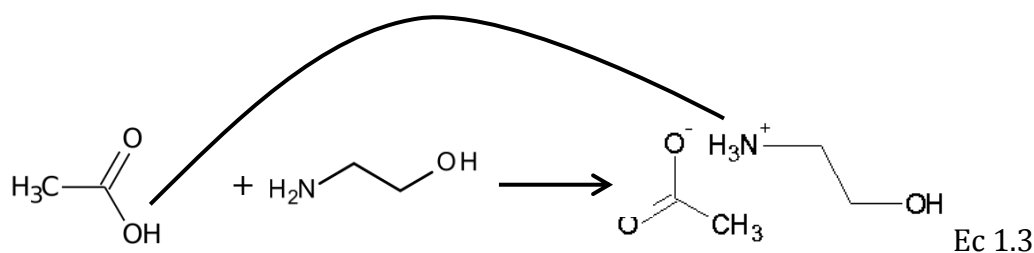
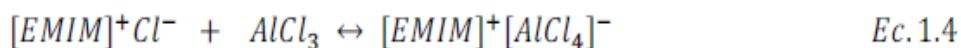


Figura 5.- Síntesis vía neutralización ácido-base del líquido iónico acetato de 2-hidroxietilamonio

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-imidazolio.



1.5 Evaluación y caracterización de la pureza de los LI's

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].

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 Resonancia magnética nuclear

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

1.5.2 Espectroscopía Ultravioleta-visible

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano).

En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado

1.5.3 Espectroscopía Infrarrojo

Este tipo de espectroscopia se basa en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. En una molécula, todos los átomos vibran alrededor de la distancia interatómica media. Existen dos modos principales de vibración, alargamiento y flexión, estos están cuantizados. La absorción de luz infrarroja de energía o frecuencia apropiada ($2.5\text{-}15\ \mu\text{m}$; $4.000\text{-}666\ \text{cm}^{-1}$) excita a la molécula desde su estado fundamental hasta un estado excitado produciéndose la vibración de un modo determinado. Una molécula absorberá energía cuando esta sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula vibrará de un modo determinado gracias a la energía que se le ha suministrado.

1.6 Propiedades de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son solventes ya que tienen una presión de vapor prácticamente nula, alta estabilidad química y térmica, buena conductividad iónica, dominio de electroactividad alto, no son flamables; proveen un medio altamente disociante y no coordinante, lo que permite disolver una gama amplia de solutos tanto orgánicos como inorgánicos [18, 19].

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 Bajo Punto de fusión

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 2 – 2, fuerzas de Van der Waals, 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 [18].

El tamaño del ión es importante [19], 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.

1.6.2 Baja Presión de vapor

Los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que estas sustancias tienen presión de vapor muy baja [19]. Esta característica los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, y permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido [20].

1.6.3 Estabilidad térmica

Los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales. El límite superior de temperatura está determinado por la temperatura de descomposición térmica del mismo, que normalmente se encuentra entre 350 y 400°C. La temperatura de descomposición depende de la naturaleza de los iones, catión y anión, que conforman

al líquido iónico. Así, la temperatura de descomposición es menor en el caso de sales tetraalkilamonio que en aquellas basadas en el catión imidazolio. Para las sales basadas en cationes [Rmim⁺] la estabilidad para los diferentes aniones disminuye. Así, los líquidos iónicos que contienen aniones más débilmente coordinados son más estables a la descomposición a altas temperaturas [20].

1.6.4 Viscosidad elevada

En general, los líquidos iónicos tienen una viscosidad mayor que la de los solventes moleculares convencionales y está comprendida entre 10-500cP. Para dar idea del orden de magnitud, la viscosidad del agua a temperatura ambiente es de 0.890cP. La viscosidad en los líquidos iónicos presenta una fuerte dependencia con la temperatura y se afecta por la presencia de impurezas que contenga este. Para el mismo catión, el cambio de anión afecta de manera muy importante a la viscosidad. Los parámetros determinantes de la viscosidad son el tamaño del anión y la basicidad del mismo. Así, la disminución en el tamaño del anión disminuye las interacciones tipo Van Der Waals, incrementando la interacción electrostática a través de puentes de hidrogeno. Los valores de viscosidad también se ven afectados por la naturaleza del catión orgánico. Esta tendencia no está correlacionada con el tamaño del anión, ya que le afecta otros fenómenos como el establecimiento de puentes de hidrogeno en el catión. Aunque la influencia del catión en la viscosidad es menor, se ha observado que un aumento en la longitud de la cadena supone un aumento en los valores de viscosidad, pudiendo ser esta disminuida por el uso de cadenas muy ramificadas [20].

1.6.5 Conductividad iónica

La conductividad iónica denota su naturaleza iónica del líquido iónico, para Lis próticos (3-10 mS cm⁻¹) y para Lis apróticos (1-15 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 [21].

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 existente en el líquido iónico, la conductividad oscila entre 0.1-18 mS/cm para líquidos iónicos apróticos, mientras que en los líquidos iónicos próticos la conductividad varía entre 0.1 y 5 mS/cm [21].

1.6.6 Densidad superior al agua

Los valores de densidad para los líquidos iónicos medidos hasta el momento varían entre 1.12 gr/cm³ y 2.24 gr/cm³. Dos factores importantes en la densidad son el tamaño y forma de los iones así como la magnitud de las interacciones ión-ión. La presencia de impurezas tiene menos influencia en los valores de esta propiedad que

en la viscosidad. Para el caso de los cationes, la densidad decrece cuando el tamaño del anión se incrementa [22].

1.6.7 pH variable

Su acidez varía de unos a otros, pudiendo encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros y básicos.

1.6.8 Color

Son incoloros en estado puro. A veces presentan ciertas tonalidades, siendo ciertas impurezas con frecuencia las causantes.

1.7 Características de lo LI's

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

- ✓ Tienen puntos de fusión por debajo de los 100°C, lo que los hace líquidos a temperatura ambiente.
- ✓ Poseen conductividad iónica equivalente a la de un electrolito fuerte.
- ✓ No son corrosivos.
- ✓ Poseen bajas o nulas presiones de vapor, lo que los hace que no sean dañinos al medio ya que no hay emisiones al medio de vapores.
- ✓ Tienen un gran poder de disolución de solutos que en otros medios no se pueden llevar a cabo (solutos polares o apolares).
- ✓ Tienen una amplia aplicación en catálisis orgánica por la formación de sistemas bifásicos, con la consecuente separación de los productos por destilación o simple decantación.
- ✓ Poseen una gran estabilidad térmica por el amplio rango de estabilidad líquida con la que cuentan.
- ✓ Presentan una amplia ventana de potencial electroquímico de trabajo (dominio de electroactividad).
- ✓ No son flamables.
- ✓ Velocidades y eficiencias de reacción altas con respecto a otros procesos llevados a cabo en medios comunes.
- ✓ Pueden aplicarse para la fácil extracción líquido-líquido de mezclas azeótropas.
- ✓ Su diseño dependerá del proceso para el que se requiera su empleo.
- ✓ En los procesos de electrodeposito se puede eliminar la hidrólisis del medio, con lo que se hacen más eficientes los procesos y se eliminan reacciones paralelas.
- ✓ Pueden actuar como catalizadores o co-catalizadores en reacciones orgánicas.

1.8 Aplicación de los LI's

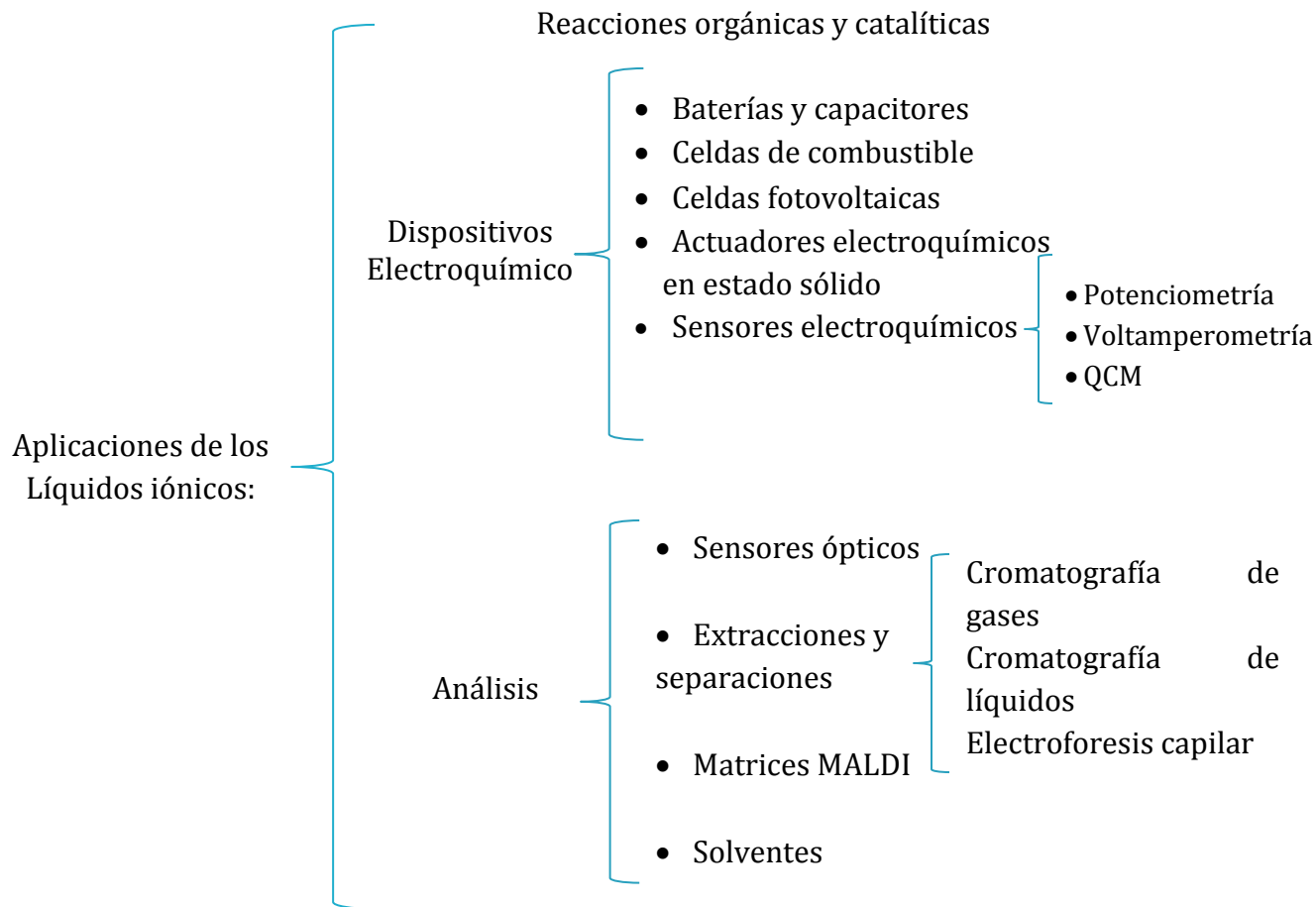


Figura 6.- Diversas aplicaciones de los líquidos iónicos

Capítulo 2.- Metodología experimental

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en este proyecto fueron los siguientes: 2-hidroxiethylamina (Etanolamina) $[C_2H_7NO]$ 99.0 % marca SIGMA-ALDRICH; ácido acético $[CH_3COOH]$ 100% marca J.T.BAKER; acetato de samario $[C_6H_9O_6Sm]$ 99.9% marca ALDRICH; sulfato de samario $[O_{12}S_3Sm_2]$ 99.99% marca ALDRICH; óxido de samario $[Sm_2O_3]$ 99.9% marca ALDRICH; agua $[H_2O]$ destilada.

2.2 Síntesis de acetato del 2-hidroxiethylamonio

Debido a la naturaleza del LI elegido para llevar a cabo la síntesis, un líquido iónico prótico, la técnica que se utilizó para su preparación fue la de neutralización ácido-base utilizando como precursores sus correspondientes ácido y base de Brønsted: ácido acético y etanolamina [10].

Para llevar a cabo la preparación del acetato de 2-hidroxiethylamonio, se utilizó una celda de vidrio encaquetada con 4 entradas, con agitación magnética, para mantener la mezcla homogénea, bajo una atmosfera controlada de Nitrógeno. La agitación se realizó con ayuda de una parrilla de agitación [marca Thermo Scientific 18 x 18 cm MODELO SP-131325], controlando la temperatura de la celda con un baño circulador refrigerado [Baño 9112 programable POLYSCIENCE Modelo: Refrigerated Bath/Circulator], manteniendo en la mezcla de reacción una temperatura inicial y final de $15^{\circ}C$. Es necesario llevar a cabo la síntesis en condiciones muy controladas de temperatura debido a que por la naturaleza altamente exotérmica de la reacción de neutralización, deben evitarse los aumentos locales de temperatura que pueden tener como consecuencia la formación de productos secundarios o de descomposición. Una vez finalizada la neutralización, la temperatura del reactor fue incrementada lentamente hasta $25^{\circ}C$ para estabilizar el líquido iónico a temperatura ambiente. La adición del ácido a la etanolamina se llevó a cabo con un goteo controlado en relaciones estequiométricas (Figura 7).



Figura 7.- Montaje de celda para síntesis de líquido iónico, acetato de 2 – hidroxiethylamonio

2.3 Caracterización de sales simples y óxidos de samario en el líquido iónico.

Se realizaron pruebas de solubilidad de tres muestras, cada una con diez ml del líquido iónico (acetato de 2 - hidroxiethylamonio) a tres diferentes concentraciones (0.01M, 0.05M, 0.5M) de cada una de los siguientes compuestos: acetato, sulfato y óxido de samario. Las muestras se dejaron agitando en una parrilla de agitación [marca Thermo Scientific 18 x 18 cm MODELO SP-131325] durante un día a 50°C (Figura 8), para agilizar su solubilidad. Se hizo énfasis solo en las muestras que contienen acetato de samario, ya que fue la sal más soluble, visualmente tiene un mejor comportamiento y no hubo presencia de precipitado, esto atribuido por el ion en común, acetato.



Figura 8.- Muestras del LI con las sales y el óxido de samario

2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

Esta técnica permite identificar los grupos moleculares presentes en la muestra que se analiza de acuerdo a las señales observadas asociadas a las vibraciones moleculares reportadas en la literatura. Para el líquido iónico con la sal acetato de samario obtenido, los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un Espectrofotómetro de Infrarrojo marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 570 (Figura 9), acoplado a unidad de cómputo con el software OMNIC 8.0. Se realizó la espectroscopía en una celda de acero inoxidable de 2 cm de diámetro y 0.5 cm de profundidad, en un esquema de reflexión difusa a 50°, con un total de 150 ciclos.



Figura 9.- Espectrofotómetro de Infrarrojo marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 570

2.3.2 Espectroscopía de ultravioleta-visible

Esta técnica nos permite observar el espectro ultravioleta y visible de las moléculas asociadas a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula. Mientras un espectro de infrarrojo muestra picos muy marcados, un ultravioleta solo indica algunas bandas anchas. Los espectros de UV se obtuvieron con un Espectrofotómetro de Ultravioleta-visible marca Thermo Scientific, modelo EVOLUTION ARRAY (Figura 10), acoplado a unidad de cómputo con el software Thermo Scientific VISION. Se realizó la espectroscopía en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico y 3.5 cm de profundidad para las tres muestras del líquido iónico con la sal acetato de samario.



Figura 10.- Espectrofotómetro de Ultravioleta-visible marca Thermo Scientific, modelo EVOLUTION ARRAY

2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN-¹H)

La RMN-¹H nos permite conocer las estructuras moleculares y la identificación de las especies presentes, gracias a la energía absorbida por cada grupo funcional. En nuestro caso, los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro de resonancia magnética nuclear con transformada de Fourier (FT-NMR) marca Anasazi Instrument Inc, modelo Eft-60 (Figura 11) a 60 MHz acoplado a un equipo de cómputo con el software PNMR-H. Los espectros se realizaron en unos viales para resonancia de 5mm de diámetro, y fueron obtenidos para las muestras de acetato de samario en el LI. Como estándar de referencia externa se utilizó una disolución constituida por 98% n-propilbenzoato + 2%TMS (tetrametil silano).



Figura 11.- Espectrofotómetro de RMN-¹H marca Anasazi Instrument Inc, modelo Eft-60

2.4 Caracterización de sales simples y óxidos de samario en mezclas del líquido iónico

Se realizaron dos soluciones de 100 ml de LI con un exceso del 50% de cada uno de sus precursores, en este caso, etanolamina y ácido acético. Se dejaron agitando en una parrilla de agitación por 30 min a temperatura ambiente. Una vez diluidos los excesos de los precursores en cada mezcla, se dividieron en nueve muestras de 15 ml de LI con exceso de etanolamina y nueve más con igual volumen de LI con exceso de ácido acético, agregando acetato, sulfato y óxido de samario a tres diferentes concentraciones (0.01M, 0.05M, 0.5M). Las muestras se dejaron agitando en una parrilla de agitación a 50°C durante 24 horas (Figura 12). Se hizo énfasis solo en las muestras que contienen acetato de samario, ya que fué la sal más soluble, visualmente tiene un mejor comportamiento y no hubo presencia de precipitado, esto atribuido por el ion en común, acetato.



Figura 12.- Muestras de sales y el óxido de samario en mezclas del líquido iónico

2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo

Para las mezclas del líquido iónico con acetato de samario obtenido, los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un Espectrofotómetro de Infrarrojo marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 570 [Figura 9], acoplado a unidad de cómputo con el software OMNIC 8.0. Se realizó la espectroscopía en una celda de acero inoxidable de 2 cm de diámetro y 0.5 cm de profundidad, en un esquema de reflexión difusa a 50°, con un total de 150 ciclos.

2.4.2 Espectroscopía de ultravioleta-visible

Para las mezclas del líquido iónico con acetato de samario obtenido, los espectros de UV se obtuvieron con un Espectrofotómetro de Ultravioleta-visible marca Thermo Scientific, modelo EVOLUTION ARRAY [Figura 10], acoplado a unidad de cómputo con el software Thermo Scientific VISION. Se realizó la espectroscopía en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico y 3.5 cm de profundidad.

2.4.3 Resonancia Magnética Nuclear

En nuestro caso, los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro de resonancia magnética nuclear con transformada de Fourier (FT-NMR) marca Anasazi Instrument Inc, modelo Eft-60 [Figura 11] a 60 MHz acoplado a un equipo de cómputo con el software PNMR-H. Los espectros se realizaron en unos viales para resonancia de 5mm de diámetro, y fueron obtenidos para las muestras de acetato de samario en las mezclas del LI. Como estándar de referencia externa se utilizó una disolución constituida por 98% n-propilbenzoato + 2%TMS (tetrametil silano).

2.5 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de interés de sales simples y óxidos de samario en el líquido iónico

2.5.1 Conductividad eléctrica

La conductividad es una propiedad de gran importancia en el LI ya que está directamente relacionada con la cantidad de especies cargadas presentes, capaces de participar en la conductividad iónica del medio y que es proporcional al número de iones presentes. Al agregarle una sal u óxido se puede identificar que tan conductivo resulta al saturarse o no de iones. Para los LI obtenidos, la conductividad fue medida para cada una de las relaciones estequiométricas de líquido iónico con la sal acetato de samario preparado, 0.01M, 0.05M y 0.5M con un módulo de conductividad con control táctil marca Metrohm (Figura 13) con un electrodo de la misma marca de Pt 1000/B/2 $C = 0.64 \text{ cm}^{-1}$. Tomando como disolución patrón una solución acuosa de KCl comercial, con una conductividad de $100 \mu\text{S/cm}$ a 25°C .

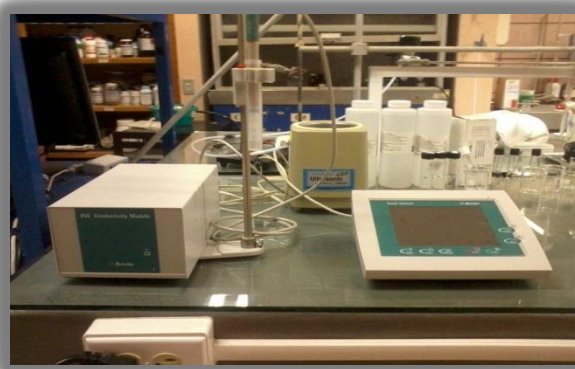


Figura 13-. Módulo de conductividad con control táctil marca Metrohm

2.6 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de sales simples y óxidos de samario en mezclas en el líquido iónico

2.6.1 Conductividad eléctrica

Para los LI obtenidos, la conductividad fué medida para cada una de las relaciones estequiométricas de mezclas en exceso de sus precursores del líquido iónico con el acetato de samario preparado, 0.01M, 0.05M y 0.5M con un módulo de conductividad con control táctil marca Metrohm [Figura 13] con un electrodo de la misma marca de Pt 1000/B/2 $C = 0.64 \text{ cm}^{-1}$. Tomando como disolución patrón una solución acuosa de KCl comercial, con una conductividad de $100 \mu\text{S/cm}$ a 25°C .

Capítulo 3.- Resultados y Discusión

3.1 Síntesis del líquido iónico (acetato del 2-hidroxiethylamonio)

Los primeros objetivos particulares se enfocan a realizar la síntesis del LI, acetato de 2-hidroxiethylamonio. Se llevó a cabo en condiciones previamente implementadas [10] y los resultados obtenidos permitieron corroborar su efectividad de la metodología de síntesis. De acuerdo con los resultados se obtiene un líquido ligeramente viscoso de color amarillo claro variando la intensidad de este al aumentar la concentración de etanolamina agregada (Figura 14), a diferencia de sus precursores que son incoloros y de viscosidad similar a la del agua.

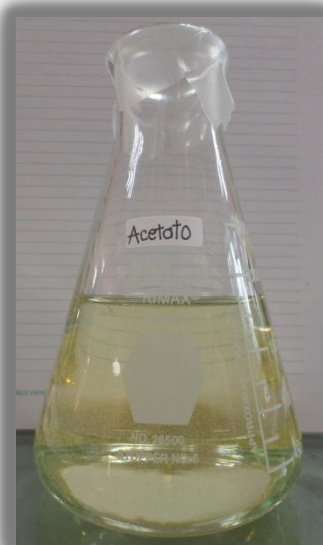


Figura 14.- Fotografía del LI obtenido (Acetato de 2-hidroxiethylamonio)

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD



Figura 15.- a) LI con acetato de samario, b) LI con sulfato de samario, c) LI con óxido de samario

Al aumentar la concentración del acetato, la viscosidad del LI tiende a hacer menor que el puro y el color original del LI se vuelve un poco más amarillo oscuro. El líquido iónico obtenido fue caracterizado por FT-IR, UV, RMN-1H. Se hace énfasis en estas muestras por que cumplen con las siguientes características:

- ☑ La sal utilizada fue la más soluble en el LI.
- ☑ No se observa presencia de precipitado.
- ☑ Su viscosidad es relativamente baja, comparada con las demás muestras.
- ☑ Cuentan con una mejor dilución.

En el sulfato, sucede todo lo contrario, al aumentar la concentración de la sal, el LI tiende a ser más viscoso que el puro, se forma un precipitado que crece al aumentar la concentración y el color es amarillo es opaco.

Al aumentar la concentración del óxido en el LI, ligeramente hay un aumento en su viscosidad, tal es, que fue difícil llegar a esta conclusión. El color se convierte en amarillo tirándole a blanco, con mucho precipitado

3.2 Espectros de IR de la sal simple acetato de samario en el líquido iónico

Se caracterizaron las muestras de líquido iónico con acetato de samario a las tres respectivas concentraciones (0.01M, 0.05M, 0.5M) (Figura 16), así como también los precursores, etanolamina y ácido acético (Figura 17), para observar la variación de los espectros de infrarrojo una vez que ocurre la reacción de formación del LI con la sal. Los espectros obtenidos se muestran a continuación:

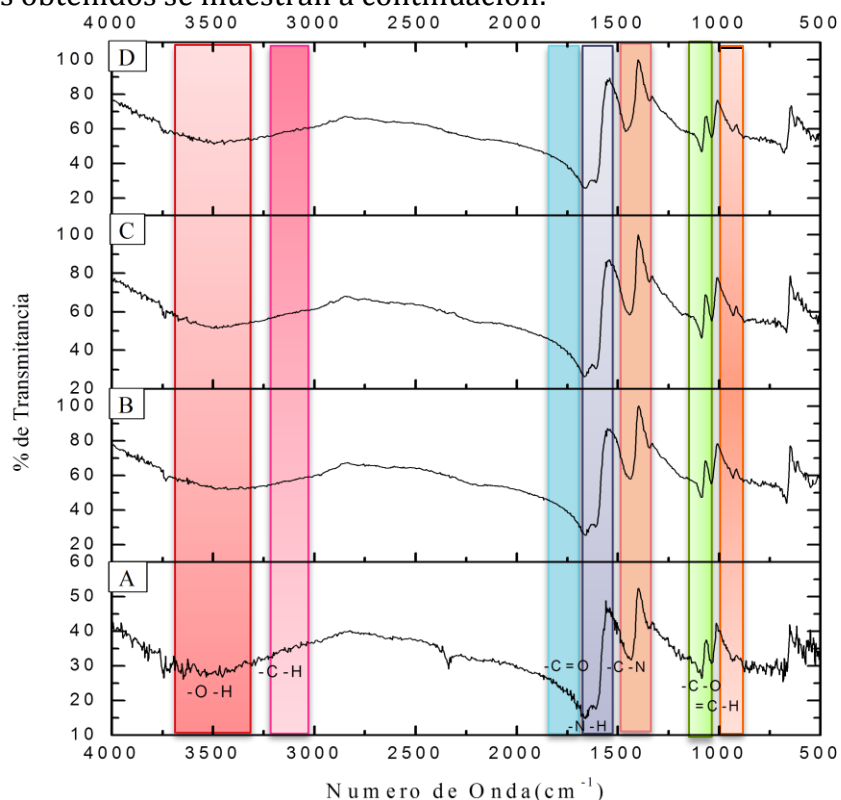


Figura 16.- Espectros de IR del A) Acetato de 2-hidroxietilamonio y con diferentes concentraciones de Sm (C₂H₃O₂)₃, B) 0.01M, C) 0.05M y D) 0.5M

En el espectro correspondiente al LI se observan una tres señales representativas: una de ellas presente en rango de 1659 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace -N-H , otra alrededor de 1438 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace -C-N y por último la del rango 1082 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace -C-O [11]. Éstas son las únicas señales diferenciables que se pueden observar en el LI debido a que en el resto del espectro se observa una señal ancha en el intervalo de 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , asociada a la presencia del grupo -OH y -C-H ; la señal observada es más ancha de lo habitual lo cual se asocia a la posible presencia de humedad en la muestra analizada. Las demás señales son menos intensas como del rango de 1033 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace =C-H y la del -C=O que no se distingue, pero está presente.

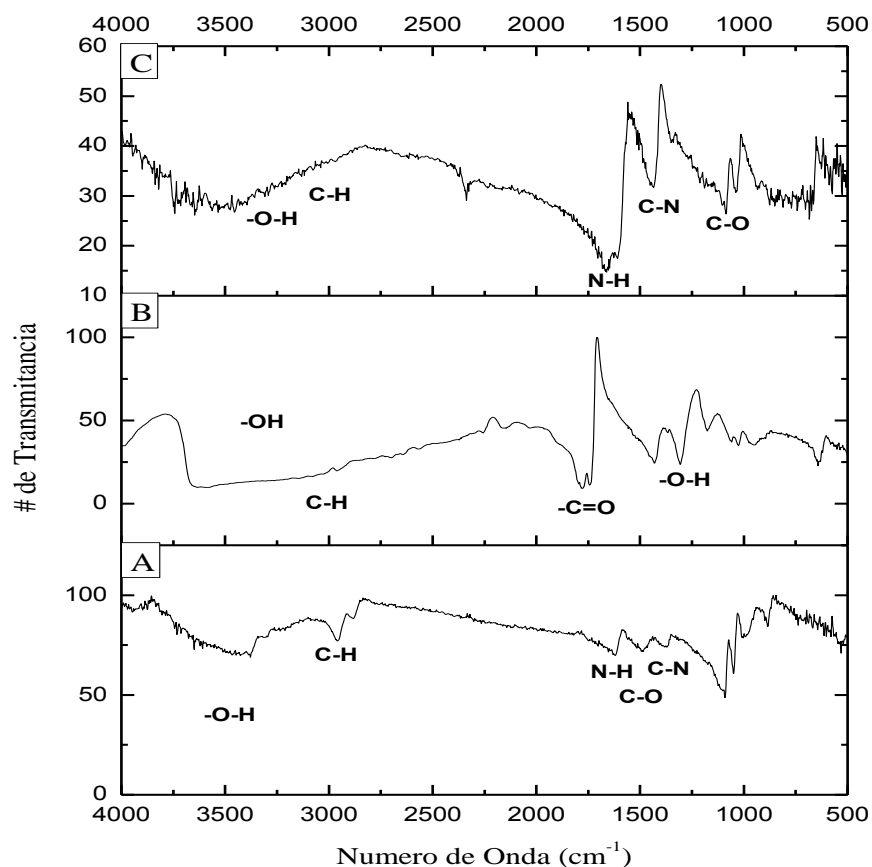


Figura 17.- Espectros de IR de A) Etanolamina, B) Ácido acético y C) líquido iónico

De la figura 17 se observa que la ETA muestra las vibraciones moleculares características para este compuesto, se observa una señal en 2958 cm^{-1} vibrando mediante deformación fuera del plano, que corresponde a la presencia de enlaces de tipo C-H ; de igual manera, las señales encontradas en 1626 cm^{-1} vibrando en flexiones asimétricas, que dan evidencia de enlaces N-H [11]. También se observa en 1489 cm^{-1} la presencia del enlace C-O con vibraciones tipo flexión asimétrica, además de un

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

En el espectro correspondiente al ácido acético se observan una dos señales importantes: una de ellas presente en rango de 1762 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace -C=O [11] y otra alrededor de 1307 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace O-H del tipo flexión simétrica. Éstas son las únicas señales diferenciables que se pueden observar en el ácido acético debido a que en el resto del espectro se observa una señal ancha en el intervalo de 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , asociada a la presencia del grupo -OH del ácido carboxílico; la señal observada es más ancha de lo habitual lo cual se asocia a la posible presencia de humedad en la muestra analizada.

En el espectro correspondiente al LI se observan una tres señales representativas: una de ellas presente en rango de 1670 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace -N-H , otra alrededor de 1444 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace -C-N y por último la del rango 1080 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace -C-O [11]. Éstas son las únicas señales diferenciables que se pueden observar en el LI debido a que en el resto del espectro se observa una señal ancha en el intervalo de 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , asociada a la presencia del grupo -OH ; la señal observada es más ancha de lo habitual lo cual se asocia a la posible presencia de humedad en la muestra analizada.

Tabla 1. Bandas de absorción en los espectros de IR de los grupos funcionales localizados

Enlace	Numero de onda (cm^{-1})
-O-H	3700-3250
-C-H	3100-3000
-C=O	1900-1750
-N-H	1850-1600
-C-N	1550-1100
-C-O	1510-1100
=C-H	1200-850

Tabla 2. Valores de vibraciones registradas

Enlaces	cm ⁻¹
Etanolamina	
C-H	2958
N-H	1626
C-O	1489
C-N	1368
Ácido acético	
C=O	1762
O-H	1307
Líquido iónico	
N-H	1659
C-N	1438
C-O	1082
=C-H	1033

3.3 Espectros de UV de la sal simple acetato de samario en el líquido iónico

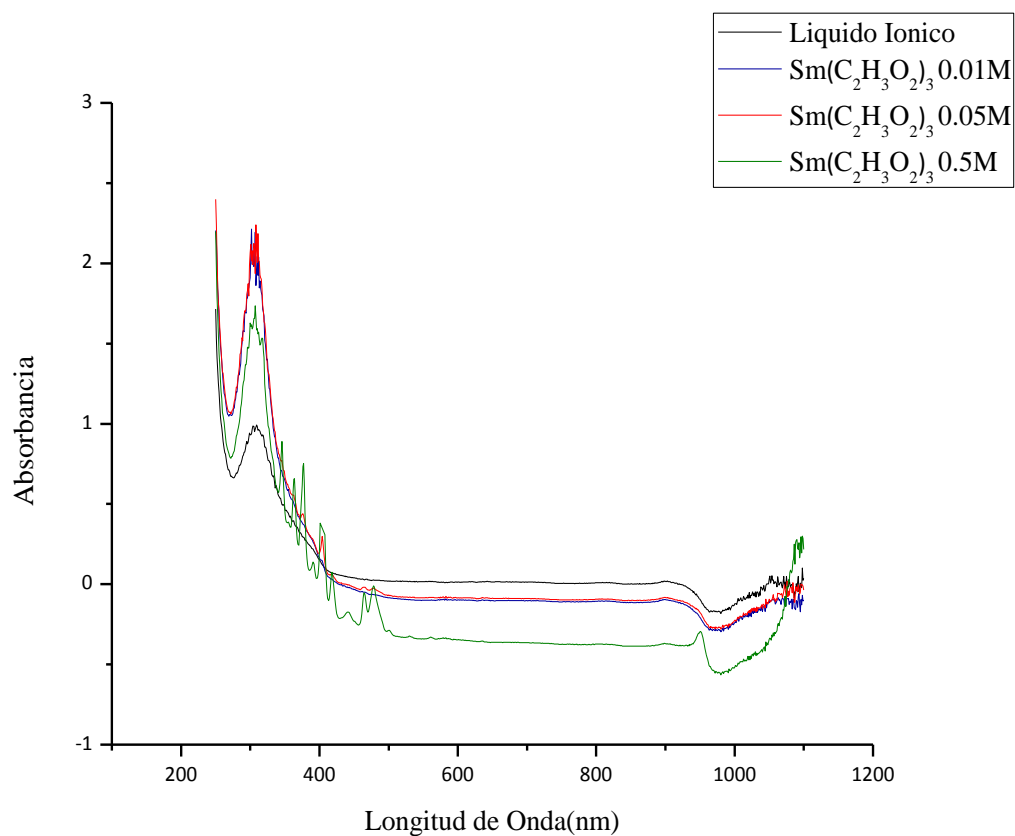


Figura 18. Espectros de UV del LI a diferentes concentraciones de acetato de samario.

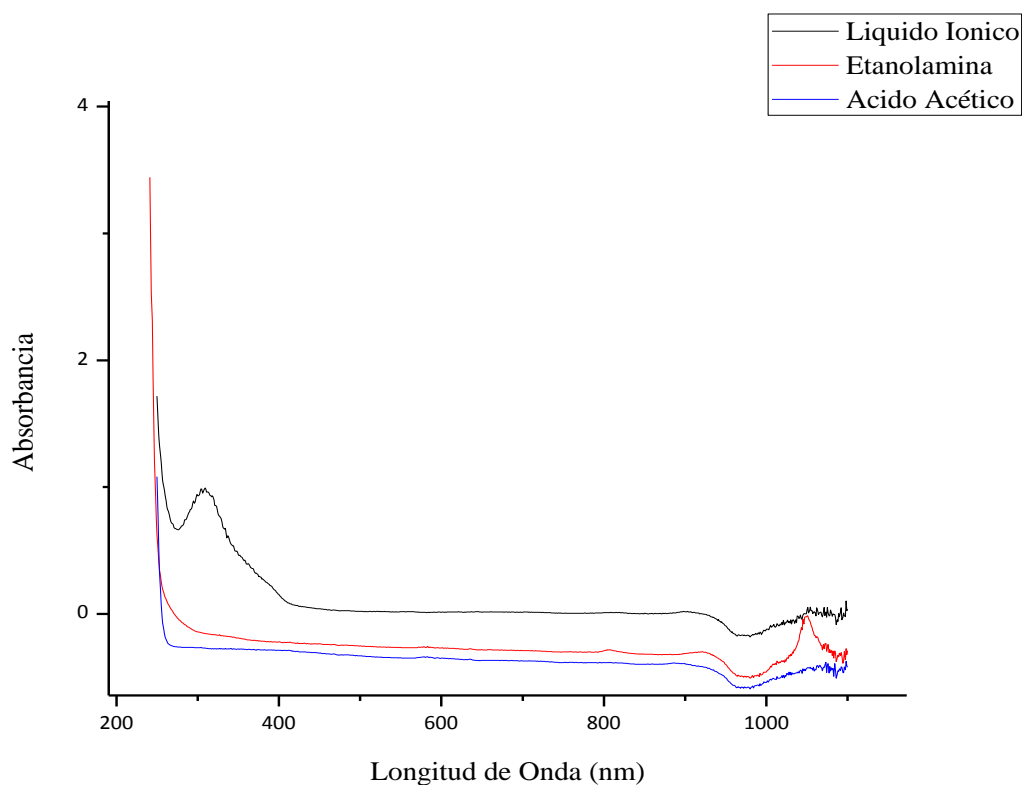


Figura 19. Espectros de UV del LI con sus precursores

De la figura 18 se puede observar que los espectros correspondientes del líquido iónico con las dos concentraciones más bajas de acetato de samario tienden a tener una estabilidad en el fenómeno de transición electrónica (n o π al estado excitado π^*) con una región espectral de 200 a 700 nm y tendencia en su absorbancia. En cambio, este fenómeno aumenta su respuesta con el espectro a la concentración más alta de acetato de samario. Se puede concluir que a concentraciones más altas de esta sal, el fenómeno puede ser más relevante.

De la figura 19, en los espectros de etanolamina y ácido acético no se logra distinguir el fenómeno de transición electrónica ya que su absorbancia es casi nula en el rango ultravioleta. En el espectro del líquido iónico se puede observar una absorbancia que oscila en el rango ultravioleta de 300 a 400nm

3.4 RMN de la sal simple acetato de samario en el líquido iónico

Con el fin de tener elementos complementarios para sustentar la identidad del LI formado con la sal, se llevó a cabo su caracterización por RMN de protón (RMN-1H) para identificar los grupos presentes con hidrógenos diferenciados agrupados alrededor de un átomo central. Por medio de esta técnica se pretende confirmar si el samario se coordina con el LI (Figura 20) y la síntesis eficiente del LI acetato de 2-hidroxiethylamonio y que no está ocurriendo una simple mezcla homogénea al momento de hacer la neutralización ácido-base (Figura 21). Los espectros obtenidos son los mostrados:

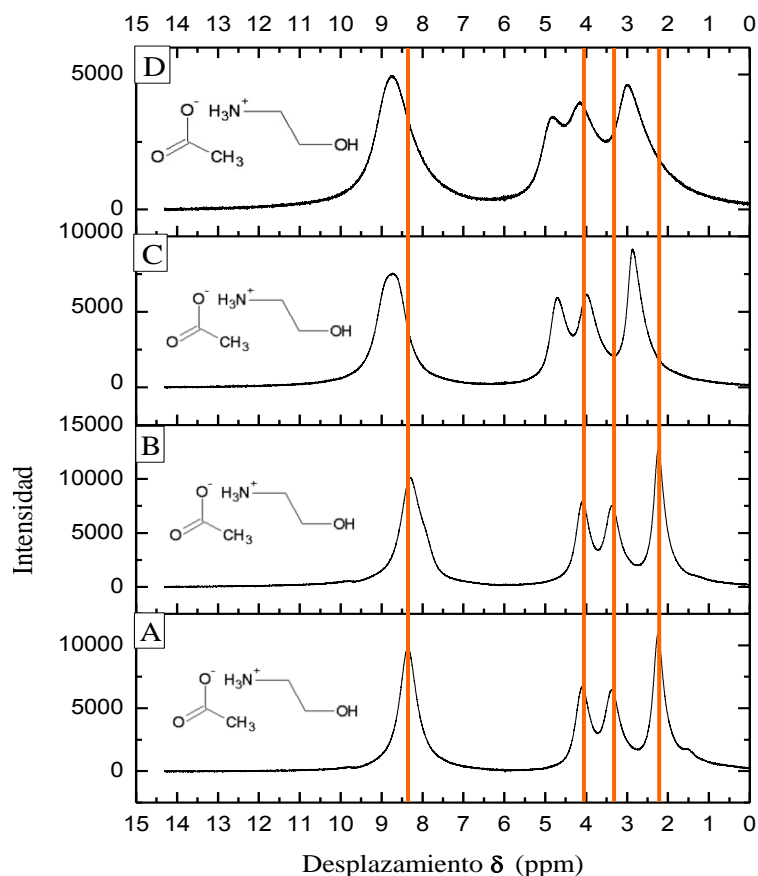


Figura 20.- Espectros de RMN-H del A) Acetato de 2-hidroxiethylamonio y con diferentes concentraciones de $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, B) 0.01M, C) 0.05M y D) 0.5M

A medida que aumentamos la concentración de la sal en el LI, las señales se hacen más anchas y el desplazamiento ocurre hacia campos menores, debido a concentraciones más altas de samario el equipo necesita mayor energía para leer las señales.

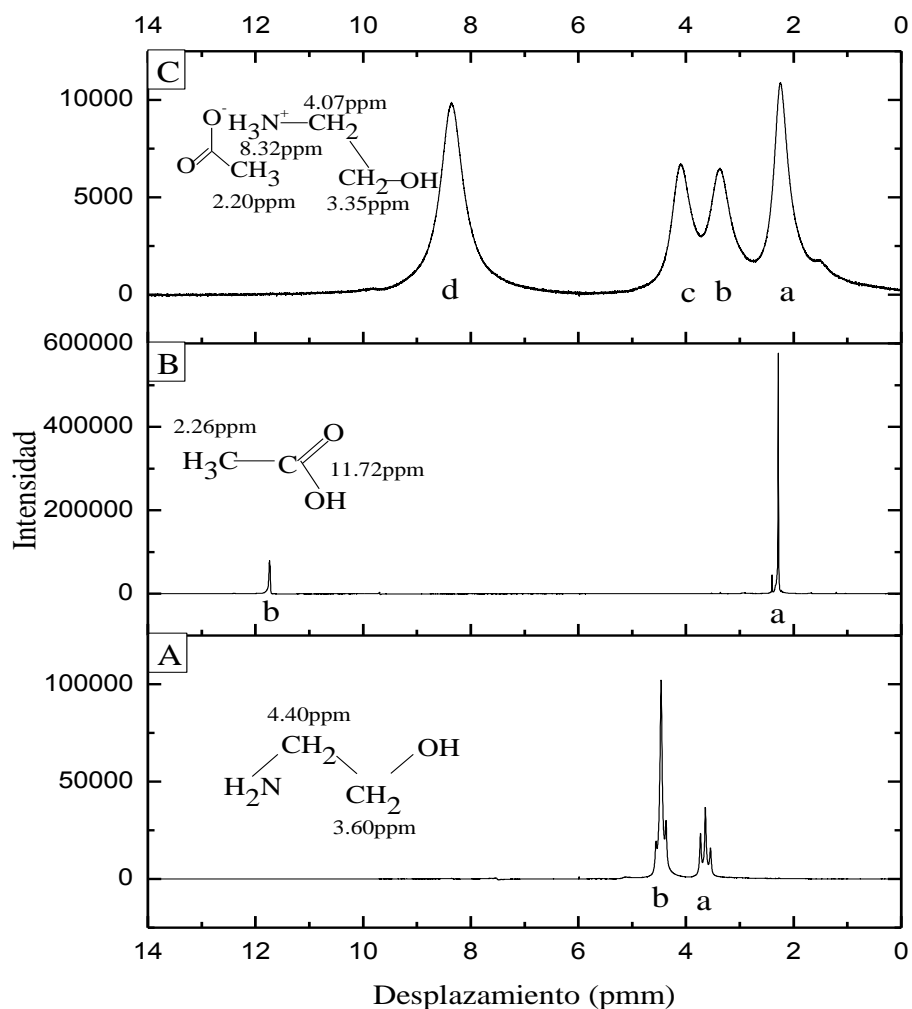


Figura 21.- Espectros de RMN-H del C) LI puro con sus precursores, A) etanolamina y B) ácido acético

De la figura 21 se observa que en el espectro de la etanolamina (denominado ETA) se observan claramente sólo dos tripletes: uno anterior a 4 ppm ($\delta=3.60$ CH_2) (a), atribuido a los protones que se encuentran en el carbono que está unido al grupo -OH en la molécula de la etanolamina. El otro triplete (b) observado aparece a valores de desplazamiento químico superiores a 4 ppm ($\delta=4.40$ CH_2) y se atribuye a los protones unidos al átomo de C vecino al grupo amino.

Para el espectro correspondiente al ácido acético se observan 2 señales: la primera (señal a), es un triplete que se asocia al Carbono metilo del ácido acético ($\delta=2.26$ CH_3). La segunda señal denominada b que presenta un amplio desplazamiento químico con respecto a la otra, a valores cercanos a 12 ppm ($\delta=11.72$ $=\text{C-OH}$), esta señal es atribuida al protón ácido del grupo carboxilo.

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

En nuestro caso se utilizó un equipo de 60 MHz, a la cual le atribuimos este comportamiento. En el espectro obtenido se observan 4 señales, que corresponden a la suma de señales observadas para los precursores aunque aparecen a menores valores de desplazamiento químico que para el caso de los espectros obtenidos para los precursores aislados. Las señales b y c son atribuidas a los carbonos de la etanolamina, tienen una intensidad menor que en la a que son atribuidas a la señal del protón por parte del ácido carboxílico. Y por último la señal d atribuida al grupo amino del LI.

3.5 Espectros de IR de sal simple acetato samario en mezclas del líquido iónico

Para observar la modificación de los espectros cuando se tiene un exceso de los precursores, se caracterizaron las muestras de las mezclas del líquido iónico con acetato de samario (Figura 22). a las tres respectivas concentraciones (0.01M, 0.05M, 0.5M), para observar la variación de los espectros de infrarrojo una vez que ocurre la reacción de formación del LI. Los espectros obtenidos se muestran a continuación:

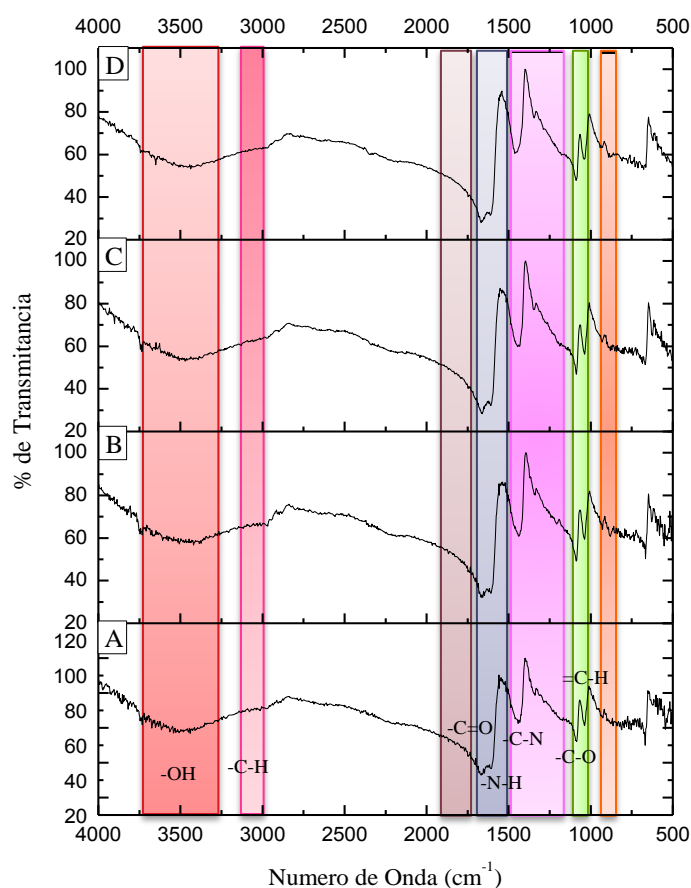


Figura 22.- Espectros de IR del A) LI con exceso de etanolamina y con diferentes concentraciones de Sm (C₂H₃O₂)₃, B) 0.01M, C) 0.05M y D) 0.5M.

En el espectro correspondiente al LI con exceso de uno de sus precursores (ETA) se observan cinco señales representativas: una de ellas presente en el rango de 1607 cm⁻¹ asociada a la vibración del enlace -N-H, la que sigue alrededor del rango 1441 cm⁻¹ asociada a la vibración del enlace -C-N, otra en el rango 1089 cm⁻¹ asociada a la vibración del enlace -C-O, en el rango de 1037 cm⁻¹ se observa la señal asociada a la vibración del enlace =C-H y por último en el rango de 1667 cm⁻¹ se presenta la señal asociada a la vibración del enlace -C=O [11]. Éstas son las únicas señales diferenciables que se pueden observar en el LI debido a que en el resto del espectro se

observa una señal ancha en el intervalo de 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , asociada a la presencia del grupo $-\text{OH}$ y $-\text{C-H}$; la señal observada es más ancha de lo habitual lo cual se asocia a la posible presencia de humedad en la muestra analizada.

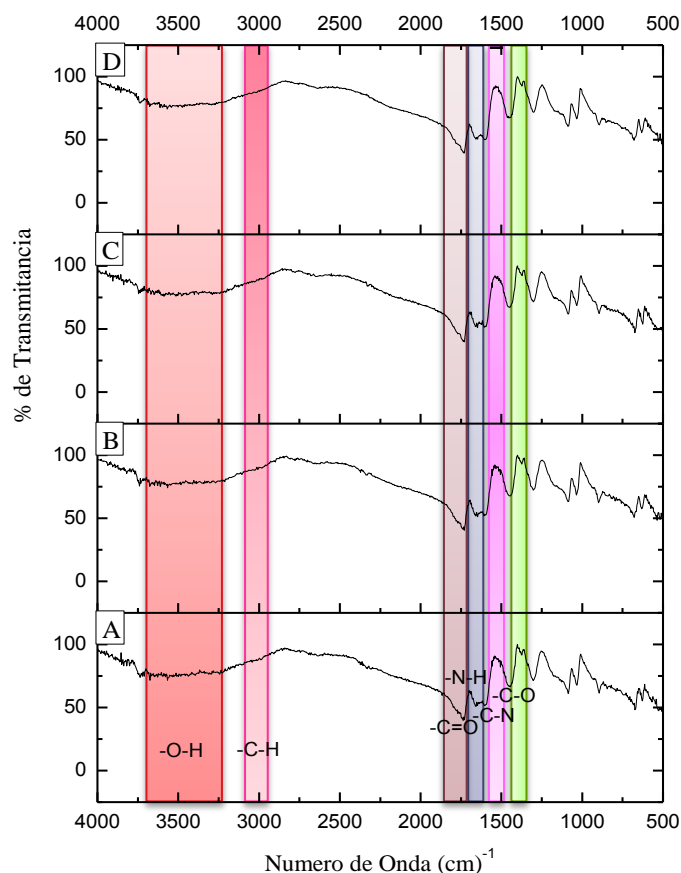


Figura 23.- Espectros de IR del A) LI con exceso de ácido acético y con diferentes concentraciones de $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, B) 0.01M, C) 0.05M y D) 0.5M.

En el espectro correspondiente al LI con exceso de uno de sus precursores (A.A) se observan cuatro señales representativas: una de ellas presente en el rango de 1607 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace $-\text{N-H}$, la que sigue alrededor del rango 1441 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace $-\text{C-N}$, otra en el rango 1089 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace $-\text{C-O}$, y por último en el rango de 1667 cm^{-1} se presenta la señal asociada a la vibración del enlace $-\text{C=O}$ [11]. Éstas son las únicas señales diferenciables que se pueden observar en el LI debido a que en el resto del espectro se observa una señal ancha en el intervalo de 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , asociada a la presencia del grupo $-\text{OH}$ y $-\text{C-H}$; la señal observada es más ancha de lo habitual lo cual se asocia a la posible presencia de humedad en la muestra analizada.

3.6 Espectros de UV de la sal simple acetato de samario en mezclas del líquido iónico

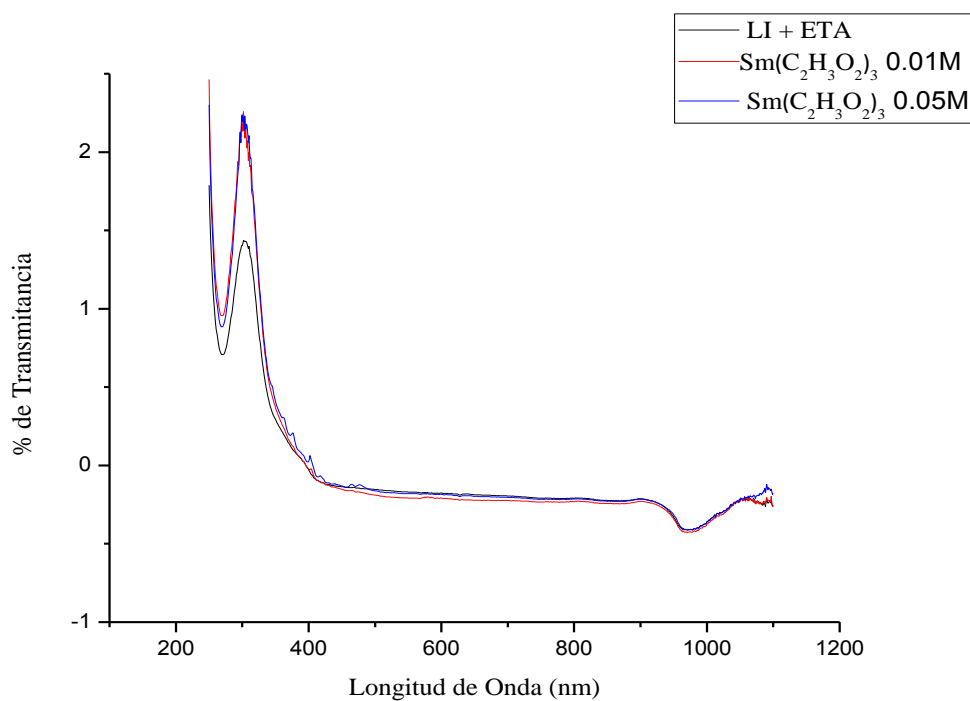


Figura 24.- Espectros de UV del LI en exceso de etanolamina con diferentes concentraciones de acetato de samario.

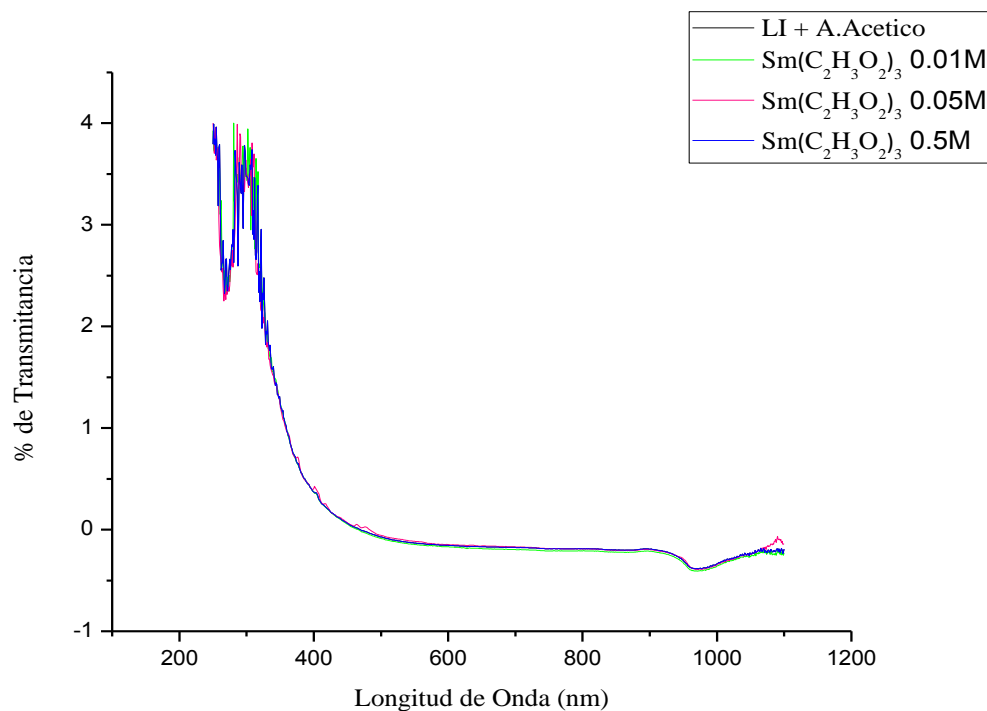


Figura 25.- Espectros de UV del LI en exceso de ácido acético con diferentes concentraciones de acetato de samario.

De la figura 24 se puede observar que al aumentar la concentración de uno de sus precursores, el medio básico en exceso, favorece la estabilidad del fenómeno electrónico y tendencia del espectro.

De la figura 25 el medio ácido en exceso no favorece la estabilidad del fenómeno electrónico y tendencia del espectro. Las señales están entrelazadas y los rangos de absorbancia no son posibles distinguirlos.

A mayor concentración en ambas gráficas, hay mejor respuesta en la absorbancia del rango ultravioleta.

3.7 Conductividad eléctrica de la sal simple acetato de samario en el líquido iónico

Se evaluó la conductividad del líquido iónico con la sal simple acetato de samario, con el fin de determinar las diferencias en capacidad de transporte de carga que presentan al ir aumentando la concentración de este. La caracterización se llevó a cabo para los LI preparados utilizando diferentes proporciones de acetato de samario, con tres repeticiones para cada concentración, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Tabla 3. Conductividades eléctricas del LI con acetato de samario a 25°C

Repetición	0.01M	0.05M	0.5M
1°	12.28	23.49	18.58
2°	11.66	22.11	19.58
3°	11.88	23.82	20.95

Las conductividades están dadas en mS/cm

C.E del LI= 6.51 E0 mS/cm

3.8 Conductividad eléctrica de la sal simple acetato de samario en mezclas del líquido iónico

Se evaluó la conductividad de las mezclas líquidos iónicos con la sal simple acetato de samario, con el fin de determinar las diferencias en capacidad de transporte de carga que presentan al aumentar la concentración de sus precursores y la reacción de formación con la sal. La caracterización se llevó a cabo para los LI preparados utilizando diferentes proporciones de acetato de samario, los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3 y 4.

Tabla 4. Conductividades eléctricas del LI con exceso de ETA a 25°C

Repetición	0.01M	0.05M
1°	3.031	2.069
2°	3.112	2.133
3°	3.097	2.147

C.E del LI con exceso de ETA= 1.921 E0 mS/cm

Tabla 5. Conductividades eléctricas del LI con exceso de Ácido Acético a 25°C

Repetición	0.01M	0.05M	0.5M
1°	4.046	3.877	4.032
2°	4.211	3.984	4.162
3°	4.243	3.999	4.184

C.E del LI con exceso de AA= 4.514 E0 mS/cm

Las conductividades están dadas en mS/cm

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logró sintetizar el acetato de 2-hidroxietilamonio, así como su caracterización con las sales y óxidos propuestos, así como sus mezclas con exceso de cada uno de sus precursores.

La solubilidad de las sales de samario se ve limitada dependiendo de la forma química en la que se encuentren. La sal más favorable fue el acetato de samario, esto puede ser atribuido al ión en común, que no provoca un cambio en las especies químicas presentes en el líquido iónico.

No se encontró evidencia mediante FTIR y RMN-¹H de la manera en la que se encuentra el samario en solución.

Con estos resultados se pretende identificar las especies químicas predominantes, así se podrá determinar la forma en la que se coordina el lantánido con el grupo funcional preferencial determinado por la composición del líquido iónico utilizado.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Energy Information Administration, World energy consumption per capita 1970-2025, <http://www.eia.doe.gov/>.
- [2] Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT, Instituto Nacional de Ecología, <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/495/peligrosos.html>
- [3] *Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química*, E. García Bernal, A.P. de los Ríos, FJ. Hernández Fernández, A. Larrosa-Guerrero, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, L.J. Lozano, C. Godínez, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Politécnica de Cartagena. Campus Muralla del Mar. CI Doctor Fleming S/N, Cartagena, Murcia, España.
- [4] R. Sheldon, Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.* 23(2001) 2399-2407.
- [5] S. Dzyuba, A. Bartsch, Recent advances in applications of room-temperature ionic liquid-supercritical carbon dioxide system. *Angew Chem. Int. Edit.* 42 (2003) 148-150.
- [6] J.M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C.M. Forsyth, G.B. Deacon, J.L. Scott, D.R. MacFarlane, The effect of anion fluorination in ionic liquids-physical properties of a range of bis(methanesulfony)amide salts, *New J. Chem.* 27(2003) 1504-1510.
- [7] H. Olivier-Bourbigou, L. Mayna, Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions, *J. Mol. Catal. A.* 182-183(2002) 419-437.
- [8] Líquidos iónicos próticos. Número de publicación: 2 373 298, Número de solicitud 201131590, OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS, ESPAÑA. Solicitante/s: Universidad Politécnica de Cartagena Ed. "La Milagrosa" Plaza Crónista Isidro Valverde, s/n 30202 Cartagena, Murcia, ES. Inventor/s: Bermúdez Olivares, María Dolores; Jiménez Ballesta, Ana Eva y Sanes Molina, José.
- [9] P. Suresh Kumar, A. Dhayal Raj, D. Nataraj, N. Ponpandian, Lin Li, G. Chabrol. "Growth of hierarchical based ZnO micro/nanostructured films and their tunable wettability behavior", *ELSEVIER, Applied Surface Science* 257(2011)6678-6686
- [10] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 93.
- [11] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1784.

- [12] F. Endres, P. A. Abbott, R. MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids* 2 (2007) 15.
- [13] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, O. Hortcsu, *J. of Supercritical Fluids* 43 (2007) 150.
- [14] J. S. Wilkes, *Ionic Liquids in Synthesis* 1 (2002) 2.
- [15] U. Domanska, *Ionic Liquids in Chemical Analysis* 1 (2000) 2.
- [16] J. S. Wilkes, *Ionic Liquids in Synthesis* 2 (2002) 2.
- [17] Sigma-Aldrich, *Ionic Liquids ChemFiles* Vol 5 No. 6.
- [18] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tretahedron* 61 (2005) 1015.
- [19] B. R. Clare, *Chem. Commun.* 79 (2008) 2689.
- [20] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, M. Forsyth, *Chem. Commun.* (2006) 1905.
- [21] J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis* 2 (2002) 44.
- [22] J. A Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh, J. W. Magee, *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 37 6 (2005) 569.
- [23] CUARA D. E. 2012. *“Síntesis de líquido iónico biológicamente y ambientalmente compatibles: Caracterización y modulación de su reactividad como medios reaccionales para el electrodeposito de metales”* Tesis Dr. En E.Q. Querétaro, México. CIDETEQ S.C.
- [24] *Spectral Database for Organic Compounds SDBS 2012*, National Institute of Advance Industrial Science and Technology (AIST) Japan, S.Kinugasa, K.Tanabe and T.Tamura

IX. ANEXOS

Cronograma de actividades

Actividad	Semana															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Revisión bibliográfica del proyecto.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Síntesis de acetato del 2-hidroxiethylamonio.	X	X														
Pruebas de solubilidad de sales y óxidos de samario en el LI.		X	X													
Caracterización de sales simples y óxidos de samario en el líquido iónico				X	X	X	X									
Caracterización de sales simples y óxidos de samario en mezclas del líquido iónico							X	X	X	X						
Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de interés de sales simples y óxidos de samario en el líquido iónico											X	X	X			
Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de sales simples y óxidos de samario en mezclas en el líquido iónico														X	X	X

Agradecimientos

Primero que nada, quiero agradecer a Dios por llenarme de salud y vida.

Agradezco al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ S.C.) por haberme dado la oportunidad de realizar mi estancia de residencia profesional y brindarme los servicios de necesarios.

Quiero agradecer personalmente al Dr. Raúl Ortega Borges por haber confiado en mis capacidades para realizar este proyecto. A Gerardo porque me apoyó en el laboratorio y sin el todo hubiese sido más complicado.