



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA
DE LÍQUIDOS IÓNICOS A BASE DE COLINIO”**

PROTOCOLO DE TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ÁNGEL CHÁVEZ HERNÁNDEZ

DIRIGIDA POR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SINODALES

**Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ
DIRECTOR**

**M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES
SINODAL**

**Dr. RAFAEL MANUEL RÍOS VERA
SINODAL**

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ *, Mayén Hdez. S.A.*
SINODAL



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LÍQUIDOS
IÓNICOS A BASE DE COLINIO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ÁNGEL CHÁVEZ HERNÁNDEZ

DIRIGIDA POR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2018.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se lo dedico a mis padres, quienes a pesar de muchas veces no entender qué rayos hacía en mi carrera o por qué la elegí, siempre han tenido confianza en mí y nunca dudaron en darme todo el apoyo posible, por ellos soy mucho de lo que soy ahora y se los agradezco infinitamente. También va dedicado a mis hermanos quienes también me han apoyado, especialmente a César que nunca deja de hacerme preguntas que prueban lo que he aprendido.

Quiero agradecer a mis amigos que he hecho a lo largo de mi estadía en la facultad, sin ellos nada hubiera sido tan divertido y lleno de felicidad, de manera particular quiero agradecer a Alan, Damián, Brenda, Clara, Liliana, Mariel (siempre apoyándome en mis momentos más difíciles), Jessica, Gaby (quien ha llegado a ser una de las personas más importantes en mi vida, es como una hermana para mí, sin duda alguna), José, Adri, Carlos, Carlos (los estimo mucho, grandes personas). A mis amigos de más tiempo, no tengo cómo expresar la gratitud y el aprecio que les tengo, a Iván, Santiago, Jordán, Narciso y Jose, tengo un lazo muy especial con ustedes y siempre están para mí. Seguramente olvido mencionar a varios, espero que sepan que son muy importantes para mí, aunque los haya olvidado...

De destacada manera quiero agradecer a mis profesores quienes han tenido mucho que ver en mi formación, particularmente a la doctora Aldeco que nunca dudó en apoyarme en este proyecto tanto en prestarme el equipo como en guiarme a través de todo este desorden, sin ella nada de esto hubiera sido posible, al doctor Rafael quien siempre estaba dispuesto a resolver mis dudas aunque a veces tenía demasiadas, es una persona muy paciente, al doctor Adrián quien ha sido la principal persona de quien me he apoyado para poder concluir esta etapa y quien me permitió participar en este proyecto y por último pero para nada menos importante, al profesor Granados con quien al principio no me llevaba muy bien, pero al irlo conociendo me ha enseñado mucho y he logrado aprender de él, no

sólo en el ámbito académico, si no, en el personal, más que mi profesor, lo considero un amigo.

Esta lista está llena de personas que creen en mí de alguna manera y algunas de ellas creen más en mí que, inclusive, yo, por eso me siento muy feliz de poder compartir una parte muy importante de mi vida con ustedes.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Líquidos iónicos	1
1.2 Colinio	3
1.3 Aplicaciones de los líquidos iónicos	4
1.3.1 Biosensores	4
1.3.2 Electrolitos para baterías de ión-Li	7
1.3.3 Líquidos iónicos como catalizadores homogéneos	7
1.3.4 Electrodepósito de metales	8
1.3.5 Extracción de metales	9
1.3.6 Celdas electroquímicas termo-eléctricas (ETECs)	9
1.4 Tipos de líquidos iónicos más usados	10
1.4.1 Base imidazolio	10
1.4.2 Base piridinio	10
1.4.3 Base pirrolidinio	10
1.4.4 Base fosfonio	11
1.5 Síntesis de líquidos iónicos con cationes más usados	11
1.5.1 Síntesis de líquidos iónicos a caracterizar	11
1.6 Ventana electroquímica de potencial	12
1.7 Voltametría cíclica	13
1.7.1 Criterios de Nicholson-Shain	15
1.8 Cronoamperometría	16
1.9 Espectroscopía infrarroja	18

1.10 Propiedades importantes en líquidos iónicos	19
1.10.1 Viscosidad	19
1.10.2 Conductividad	19
1.11 Propiedades de los líquidos iónicos a caracterizar	20
2. OBJETIVOS	22
2.1 General	22
2.2 Específico	22
3. METODOLOGÍA	23
3.1 Materiales	23
3.2 Métodos	24
3.2.1 Síntesis del líquido iónico	24
3.2.2 Espectro de infrarrojo del líquido iónico	26
3.2.3 Montaje de la celda y preparación de electrodos	27
3.2.4 Voltamperometría cíclica y cronoamperometría	29
4. RESULTADOS	31
4.1 Rendimiento de la síntesis del líquido iónico	31
4.2 Concentración del líquido iónico	32
4.3 Espectro de infrarrojo del líquido iónico a basa de colinio	32
4.4 Voltamperometría cíclica	34
4.5 Cronoamperometría	40
4.6 Propuesta de mecanismo de reacción	45
5. DISCUSIÓN	46
5.1 Rendimiento y concentración del líquido iónico	46
5.2 Espectro de infrarrojo del líquido iónico a basa de colinio	46
5.3 Voltamperometría cíclica	47
5.4 Cronoamperometría	51
5.5 Propuesta de mecanismo de reacción	54
6. CONCLUSIÓN	58
7. REFERENCIAS	59

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Aplicaciones de algunos líquidos iónicos.	5
2	Peso molecular, viscosidad dinámica y densidad a 298.15 K, temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de descomposición (T_d).	21
3	Diseño experimental para voltamperometría cíclica.	29
4	Diseño experimental para cronoamperometría en sentido anódico.	30
5	Diseño experimental para cronoamperometría en sentido catódico.	30
6	Porcentaje de rendimiento del catión de bromuro de N-(2-hidroxietil)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio y del líquido iónico.	31
7	Asignación de señales del líquido iónico.	34
8	Criterios de Nicholson, señal 1 y 2.	35
9	Velocidades de barrido, corrientes de pico anódicas y catódicas, raíz cuadrada de las velocidades de barrido y corrientes de pico anódicas y catódicas normalizadas al área del electrodo, señal 1 y 2.	36
10	Coeficientes de difusión por voltamperometría cíclica, señal 1 y 2.	38
11	Datos de potencial, corriente y densidad de corriente para señal anódica, señal 1.	42
12	Datos de potencial, corriente y densidad de corriente para señal catódica, señal 2.	42
13	Coeficientes de difusión por cronoamperometría, señal 1 y 2.	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	a) Barrido cíclico de potencial. b) Voltamperograma resultante.	13
2	Diagramas de cronoamperometrías.	17
3	Reactivos utilizados para la síntesis del líquido iónico a base de colinio.	23
4	Secado al vacío del catión N-(2-hidroxietyl)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio	24
5	Extracción de la fase orgánica correspondiente al líquido iónico $[C_8ramChol]^+[NTf_2]^-$.	25
6	Líquido iónico $[C_8ramChol]^+[NTf_2]^-$ sintetizado a base de colinio.	26
7	Equipo de infrarrojo marca Perkin-Elmer Spectrum 100.	27
8	Celda electroquímica de tres electrodos. a) Electrodo de trabajo (platino). b) Contraelectrodo (platino). c) Electrodo de referencia (ECS).	27
9	Método de pulido del electrodo de trabajo (platino).	28
10	a) Suspensión de diamante con tamaño de partícula de $1\mu m$. b) Suspensión de alúmina con tamaño de partícula de $0.05\mu m$.	28
11	Baño de limpieza por ultrasonido del electrodo de platino.	29
12	Potenciostato-Galvanostato marca BioLogic modelo VSP-300.	30
13	Espectro de infrarrojo del líquido iónico $[C_8ramChol]^+[NTf_2]^-$.	33

14	Voltamperogramas del líquido iónico de -1 V a 1 V, a diferentes velocidades de barrido de 10 mV/s a 100 mV/s.	35
15	Gráfico de $v^{1/2}$ vs i_{pa}/A , señal 1.	37
16	Gráfico de $v^{1/2}$ vs i_{pc}/A , señal 2.	37
17	Voltamperogramas del líquido iónico de -1 V a 1 V, a diferentes velocidades de barrido de 10 mV/s y 100 mV/s.	38
18	Voltamperogramas del líquido iónico de -2 V a 2 V, a diferentes velocidades de barrido de 10 mV/s a 100 mV/s.	39
19	Voltamperogramas del líquido iónico de -2 V a 2 V, a velocidades de barrido de 10 mV/s, 100 mV/s y 200 mV/s.	39
20	Curvas cronoamperométricas obtenidas aplicando un potencial en sentido de oxidación.	40
21	Curvas cronoamperométricas obtenidas aplicando un potencial en sentido de reducción.	41
22	Gráfico de E vs i_{pa}/A a corriente muestreada, señal 1.	41
23	Gráfico de E vs i_{pc}/A a corriente muestreada, señal 2.	43
24	Gráfico de i_{pa}/A vs $t^{-1/2}$ aplicando un potencial en sentido anódico de 0.71 V.	43
25	Gráfico de i_{pc}/A vs $t^{-1/2}$ aplicando un potencial en sentido catódico de -0.91 V.	44
26	Propuesta de mecanismo de reacción para el catión del líquido iónico usado.	45
27	Propuesta de mecanismo por Haerens y col, 2009.	54
28	Posibles reacciones de reducción para el catión.	55
29	Estabilidad de radicales.	56
30	Procesos de reducción y oxidación para el anión $[NTf_2]^-$, según De Vos y col., 2014.	57

RESUMEN

Los líquidos iónicos son materiales que han sido el centro de atención de muchas investigaciones recientes, debido a sus propiedades únicas, como baja presión de vapor, baja volatilidad estabilidad térmica y bajo punto de fusión, por lo que presentan oportunidades ilimitadas para científicos de todas las ramas. En el presente trabajo se realizó la caracterización electroquímica de un nuevo líquido iónico: N-(2-hidroxietil)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio bis (trifluorometanosulfonil) imida ($[C_8ramChol]^+ [NTf_2]^-$), por medio de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Se calcularon los coeficientes de difusión para las especies electroquímicas por ambas técnicas, $D_O=4.14 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D_R=1.01 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, por voltamperometría cíclica y $D_O=3.81 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D_R=9.84 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, por cronoamperometría, también se encontró que la ventana de potencial del líquido fue de 1.25 V a 10 mV/s, con ayuda de la cronoamperometría se obtuvo el tipo de mecanismo electroquímico que ocurre en el sistema, E_iC_i y se propuso un mecanismo de reacción para describir los procesos que se ven en el voltamperograma.

1. ANTECEDENTES.

1.1 Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales con puntos de fusión por debajo de los 100 °C, algunas veces tan bajos como -96 °C, así, pueden ser usados como solventes bajo condiciones convencionales de reacciones orgánicas en fase líquida (Seddom y col., 2000).

El primer líquido iónico a temperatura ambiente reportado fue el nitrato de etilamonio $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ (punto de fusión 12 °C) en 1914 por Paul Walden. En 1963, un sistema basado en un anión de clorocuprato, CuCl_2^- , y en un anión de tetraalquilamonio, se obtuvo al mezclar cloruro cuproso (CuCl) y cloruro de tetraalquilamonio, creando así un nuevo líquido iónico. Entre la década de 1970 y 1980, líquidos iónicos basados en cationes de alquil-amonio y piridinio, con aniones de halógeno o aluminato tetrahalogenado, fueron desarrollados como potenciales electrolitos para baterías. En 1982, un líquido iónico basado en una sal de metilimidazolio como tetracloroaluminatos (primera generación), fue reportado por primera vez por Wilkes y col. Después la segunda generación fue introducida, reemplazando el anión sensible a la humedad por el ion tetrafluoroborato en 1992, que era estable en agua y aire. A inicios del siglo XXI el concepto de “líquido iónico de tarea específica” (debido a su posible ajuste de propiedades para satisfacer demandas tecnológicas de varias aplicaciones. Sus propiedades pueden cambiar con sólo ajustar el anión o catión (Kokorin, 20011).) como tercera generación fue introducido por Davis y col. (Gadilohar y col., 2016).

Estos materiales exhiben propiedades únicas y una aplicabilidad prometedora como medio solvente en los campos de catálisis, extracción de metales, refinamiento de petróleo y electroquímica, también pueden ser usados como fluidos magnéticos y materiales energéticos.

En los últimos años la exploración en el campo de los líquidos iónicos ha aumentado debido a sus incomparables propiedades, tales como: baja volatilidad, bajo punto de fusión, amplia ventana electroquímica y estabilidad térmica.

Muchos nuevos líquidos iónicos han sido sintetizados y estudiados, entre ellos los derivados de imidazolio, piridinio, pirrolidinio, piperidinio, fosfonio, amonio y triazolio.

La investigación de líquidos iónicos es una de las de mayor crecimiento en los últimos años, centrándose en el objetivo comprender su comportamiento, así como de escalar a aplicaciones industriales. Debido a sus propiedades únicas y ajustables están creando un continuo interés para usarlos en síntesis y catálisis así como en procesos de extracción para la reducción de solventes orgánicos volátiles usados en la industria. Para el entendimiento general de estos materiales es importante desarrollar metodologías para determinar sus propiedades termodinámicas y fisicoquímicas, así como predecir propiedades de líquidos iónicos desconocidos para optimizar su desempeño y para incrementar sus potenciales áreas de aplicación futuras.

En nuestros días, estos líquidos están emergiendo como solventes “verdes” alternativos, debido a que pueden usarse para un fin en particular, como medio de reacción o electrolito, y éstos pueden recuperarse, siendo menos contaminantes que los medios usados actualmente en los diversos procesos industriales (Earle y Seddon, 2000).

Los líquidos iónicos más comúnmente estudiados a base de imidazolio y piridinio no son tan ambientalmente amigables como se esperaba en primera instancia, debido a los niveles de toxicidad presentados en algas en un estudio hecho por Cho y col., 2008. Por lo que una nueva generación de solventes alternativos llamados “líquidos iónicos naturales”, formados a partir de compuestos naturales o renovables, ha tenido gran atención en los años recientes (Radošević y col., 2016). Una de las principales ventajas de esta clase de fluidos es el número de posibles combinaciones anión-catión que, teóricamente, pueden ser sintetizados. De acuerdo a Holbrey y Seddon, 1999, el potencial número de líquidos iónicos que

puede ser sintetizados, está en el orden de los cien millones (hasta 10^8 posibilidades), sin embargo, es más exacto decir que hay un número casi ilimitado de sales (combinaciones anión/catión) pero que al incrementar la masa molecular de cada ion o de ambos se tiene el riesgo de que solidifique la sal o se pueden crear materiales tan viscosos que no puedan ser considerados o usados como líquidos. Así que hay un número restringido de sales que son líquidas a temperaturas iguales o menores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto se agrava por funcionalización redox que no sólo incrementa la masa también contribuye con nuevas fuerzas intermoleculares, que son potencialmente perjudiciales para el estado líquido (Doherty, 2017).

1.2 Colinio.

Las sales de colinio, un catión de amonio cuaternario conteniendo una cadena alquílica, han recibido atención como una nueva clase de líquidos iónicos porque se cree que éstas son benignas con el ambiente y biodegradables (basado en el hecho de que el colinio es una vitamina de complejo B y muy usada como aditivo en alimentos). Sin embargo, estudios previos mostraron que la toxicidad de los líquidos iónicos a base de colinio debe tratarse de manera cuidadosa ya que depende tanto de la elección del anión como del tamaño y funcionalidad de las cadenas alquílicas del catión (Ventura y col., 2014; Ríos-Vera y col., 2015). El colinio fue aislado por primera vez por Adolf Strecker de la bilis de cerdo y buey en 1862. Sirve como una molécula precursora para el neurotransmisor acetilcolinio, que participa en muchas funciones incluyendo la memoria y el control muscular. Una de las formas más usuales de encontrar este catión es como cloruro de colinio que es un suplemento común como aditivo en alimento de aves de corral.

Se han realizado varios trabajos con el colinio como objeto de investigación en varios campos como conversión de biomasa, absorción de gases, polimerización, degradación de pigmentos, agente anticancerígeno, por mencionar algunos. Debido a sus ventajas comparadas con las de base de imidazolio, los líquidos

iónicos a base de colinio los sustituirán en la industria en varios campos pues poseen una naturaleza biodegradable y son menos tóxicos (Gadilohar y col., 2016).

Por otro lado, Bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[\text{NTf}_2]^-$) es uno de los aniones más comúnmente usados en líquidos iónicos. Los líquidos basados en este anión, comúnmente se mantienen en este estado arriba de los 0 °C y exhiben baja viscosidad, favoreciendo su aplicación como solventes. En contraste, líquidos iónicos con aniones de hexafluorofosfato y tetrafluoroborato han sido encontrados desventajosos para aplicaciones industriales debido a su posible descomposición a ácido fluorhídrico tóxico (Hassan-Ibrahim y col., 2016).

Además, los líquidos iónicos tienen una propiedad única por la que han sido muy usados como medio electrolítico, debido a su amplia ventana electroquímica, en la extracción de metales de aguas de desperdicio a temperaturas cercanas a la ambiente, presentando una buena capacidad de extracción y la posibilidad de poder “ajustarlos” para que sean selectivos en la extracción de ciertos metales (Vasudeva-Rao y col., 2007).

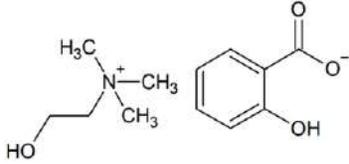
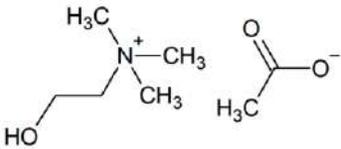
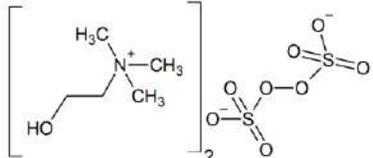
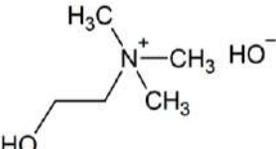
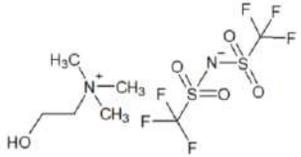
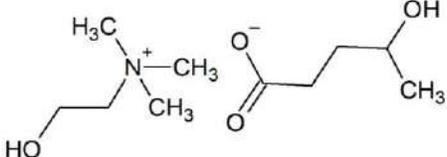
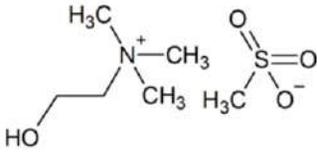
1.3 Aplicaciones de los líquidos iónicos.

En el Cuadro 1 se muestra algunos líquidos iónicos, así como algunas de sus aplicaciones.

1.3.1 Biosensores.

El biosensor electroquímico es un dispositivo analítico usado para la detección de una variedad de moléculas. En general, un biosensor contiene 3 partes. Una es el reconocimiento del analito construido por los elementos biológicos sensibles, como enzimas, ácidos nucleicos, anticuerpos, receptores celulares, microorganismos, etcétera.

Cuadro 1. Aplicaciones de algunos líquidos iónicos.

Líquido iónico	Aplicaciones
<p>Salicilato de colinio.</p> 	<p>Fluidos para perforación. Aditivo para polimerización de copolímeros de polioximetileno.</p>
<p>Acetato de colinio.</p> 	<p>Electrolito potencial. Polimerización de radicales libres.</p>
<p>Persulfato de colinio.</p> 	<p>Oxidación selectiva y rápida de alcoholes.</p>
<p>Hidróxido de colinio.</p> 	<p>Síntesis de dimetil carbonato. Apertura de anillo de óxido de ciclohexano.</p>
<p>Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de colinio.</p> 	<p>Transporte de protones. Extracción de Neodimio (III).</p>
<p>Oxopentanoato de colinio.</p> 	<p>Líquido iónico básico de tarea específica.</p>
<p>Metanosulfonato de colinio.</p> 	<p>Líquido iónico ácido de tarea específica.</p>

(Gadilohar y col., 2016).

La segunda parte es el transductor de señal, que puede transformar la señal de interacción entre los analitos y los materiales biológicos modificados en el electrodo en una señal eléctrica. La tercera parte del biosensor es el lector electrónico.

Actualmente las propiedades de los líquidos iónicos pueden ser ajustadas para aplicaciones específicas cambiando los diversos cationes y aniones. Se cree que el estado líquido puede ser atribuido a la gran diferencia en los tamaños de cationes y aniones, que lleva a la pérdida de coordinación entre las partes catiónicas y aniónicas y a la dificultad de empaquetamiento. Muchas propiedades de los líquidos iónicos son útiles para sus aplicaciones electroquímicas. Atribuido a su alta viscosidad, los líquidos iónicos pueden ser usados como aglutinante en el electrodo y podría inmovilizar efectivamente las moléculas sensitivas en su superficie. Las ventajas más atractivas para su aplicación en sensores electroquímicos son sus excelentes propiedades, incluyendo su amplia ventana de potencial y su buena conductividad eléctrica. Por lo tanto, los líquidos iónicos pueden ser usados como electrolitos en dispositivos electroquímicos.

Para la aplicación del electrolito en el biosensor, el agua ha sido usada como medio por largo tiempo. Sin embargo, su volatilidad y el estrecho rango de temperatura, restringen el desarrollo del biosensor. Los líquidos iónicos pueden evitar éstos problemas. Los líquidos iónicos exhiben buena compatibilidad con biomoléculas, también podrían mejorar su actividad, llevando a la detección de resultados con mayor sensibilidad y satisfactorios.

Se han fabricado exitosamente varios sensores electroquímicos basados en líquidos iónicos, donde éstos se usan como electrolitos o como materiales modificados en electrodos.

Atribuido a su despreciable presión de vapor, los líquidos iónicos son a menudo usados en sensores de gases para la detección de sustancias como NO₂, CO₂, O₂, SO₂, HCl, etcétera (Wang y Hao, 2016).

1.3.2 Electrolitos para baterías de ión-Li.

Hay tres partes básicas para cualquier batería de ión-Li: ánodo, cátodo y electrolito. La energía es almacenada en electrodos, sin embargo, éstos deben trabajar juntos con un electrolito conductor líquido o sólido, usualmente una sal de litio que es disuelta en una mezcla de solventes orgánicos. También pueden usarse polímeros como electrolitos, formados por una disolución de una sal de litio en una red de polímero. Electrolitos de polímeros pueden ser preparados en forma de hojas delgadas, sirviendo como un separador. La no volatilidad de los electrolitos de polímero sin solventes es importante desde el punto de vista de la seguridad de la batería, sin embargo, estos electrolitos presentan de baja conductividad.

Baterías con electrolitos a base de líquidos iónicos no contienen componentes volátiles, por lo tanto, no son inflamables. Los líquidos iónicos de temperatura ambiente, siendo usualmente sales cuaternarias de amonio, se caracterizan por su despreciable presión vapor, que los hace inflamables, sumado a esto, muestran una amplia ventana de estabilidad electroquímica, que es necesaria para su aplicación en baterías de ión-Li con cátodos de alta energía (Lewandowski y Świdowska-Mocek, 2009).

1.3.3 Líquidos iónicos como catalizadores homogéneos.

Un avance significativo en los años recientes ha sido la llegada de la catálisis bifásica, donde el catalizador es aislado en una fase y el producto permanece en otra, permitiendo así el fácil aislamiento del producto y el usar de nuevo el catalizador. El aumento del grado de interés se ha enfocado en los líquidos iónicos como medio para catálisis homogénea y bifásica.

La relación entre los líquidos iónicos y la química verde se da por las propiedades como solvente de éstos. Algunas de las propiedades que hacen interesantes a los líquidos iónicos como potenciales solventes para síntesis son:

- Buenos solventes para un amplio rango de materiales inorgánicos y orgánicos.

- Son inmiscibles con varios solventes orgánicos y proveen una alternativa no acuosa y polar para sistemas de dos fases.
- No son volátiles, por lo tanto, pueden ser usados en sistemas de alto vacío (Vekariya, 2016).

1.3.4 Electrodeposición de metales.

La formación de películas y recubrimientos metálicos es una importante tecnología y ha sido aplicada a varias industrias. Varios métodos como el depósito por vapor y el spray de plasma han sido desarrollados, entre las cuáles el electrodeposición de metales tiene varias ventajas como altas velocidades de depósito, efectividad-costo y simplicidad sobre el control del grosor de las películas. Los principios del electrodeposición se centran en la idea original de Faraday de electrolizar una sal metálica para reducir el catión del metal en el cátodo. La morfología y las propiedades de los recubrimientos pueden ajustarse fácilmente, ya sea por la composición de los electrolitos o por los parámetros electroquímicos incluyendo el potencial de depósito y la densidad de corriente. Sin embargo, las soluciones acuosas convencionales no pueden ser usadas como electrolitos para depositar metales con potenciales de reducción muy negativos, debido a sus estrechas ventanas de potencial. Los solventes orgánicos son volátiles e inflamables y las sales fundidas de alta temperatura son generalmente corrosivas y requieren un electrodeposición a alta temperatura. Por décadas, los líquidos iónicos han recibido un interés creciente como electrolitos no acuosos para electrodeposición. Como solventes amigables con el ambiente, los líquidos iónicos también tienen un gran potencial para reemplazar los peligrosos solventes tradicionales para satisfacer las crecientes demandas ambientales. Metales como aluminio, zinc, cobre, hierro, cobalto y níquel han sido depositados usando líquidos iónicos como electrolitos. Metales ligeros, como litio, sodio, magnesio, etcétera, son muy reactivos y tienen potenciales de reducción muy negativos, por lo tanto, el electrodeposición de tales metales no puede alcanzarse con las soluciones acuosas tradicionales, debido a la evolución del hidrógeno (proveniente del agua) antes de la reducción de los

metales. Los líquidos iónicos, con sus propiedades, tales como, amplia ventana electroquímica y buena estabilidad térmica, se vuelven los electrolitos ideales para el depósito de estos metales (Liu y col., 2015).

1.3.5 Extracción de metales.

La extracción tradicional líquido-líquido para metales emplea solventes orgánicos inmiscibles en agua, muchos de los cuáles son tóxicos, inflamables o volátiles. Dados los costos elevados para su eventual depósito y la creciente conciencia del impacto ambiental asociado a su uso, está claro que el reemplazo de estos solventes con alternativas menos nocivas es deseable (Dietz, 2006).

Parte de la atención que han ganado este tipo de materiales es como electrolitos para la electrodeposición de metales que son más electropositivos que el hidrógeno. Esto, en combinación con sus otras propiedades, los hace adecuados para la deposición de metales de tierras raras y sus aleaciones, comparados con los solventes orgánicos usados actualmente.

Estudios preliminares han probado que estos líquidos son solventes y electrolitos capaces de extraer metales reactivos como tántalo, aluminio y magnesio (Bourbos y col., 2016).

1.3.6 Celdas electroquímicas termo-eléctricas (ETECs).

El almacenamiento de energía en ETECs (Electrochemical thermo-electric cells, por sus siglas en inglés) está basado en el efecto Seebeck, que describe la diferencia de potencial entre dos parejas redox sujetas a dos diferentes temperaturas. Dado que los dispositivos termo-eléctricos basados en polímeros y semi-conductores exhiben un bajo coeficiente de Seebeck y los sistemas acuosos están severamente restringidos debido a los cambios de fase entre 0 y 100 °C, la búsqueda de nuevos y prácticos materiales es evidente, ETECs usando electrolitos redox basados en líquidos iónicos, son convenientes, dado que muchos son líquidos y estables en un amplio rango de temperaturas, también se consideran potencialmente más simples

y menos caros para aprovechar el almacenamiento directo de energía calor-electricidad que otros sistemas (Doherty, 2017).

1.4 Tipos de líquidos iónicos más usados.

1.4.1 Base imidazolio.

Esta es la familia más ampliamente estudiada de líquidos iónicos para la electrodeposición de metales. Mientras la cadena alquílica aumenta de longitud, la densidad del líquido disminuye, su temperatura de transición vítrea aumenta y su estabilidad térmica permanece sin cambios. En particular el cloroaluminato de imidazolio ha sido exitoso al usarse en la deposición de aluminio y metales refractarios como el tántalo (Bourbos y col., 2016).

1.4.2 Base piridinio

Se han usado para la deposición de itrio, gadolinio e iterbio en electrodos de platino y cobre con el líquido bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio (BMP)-CF₃SO₃. También, los líquidos iónicos a base de piridinio, son menos tóxicos y se degradan más rápido que los de base imidazolio (Taheri y col., 2018)

1.4.3 Base pirrolidinio.

Se ha reportado la reducción de Y, Gd y Yb en el líquido iónico bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio en electrodos de platino y cobre. Han atraído un interés particular porque pueden alcanzar una estabilidad electroquímica superior, así como una alta conductividad y son considerados como las solventes promesas para las baterías de ión de litio. Especialmente para esta aplicación el conocimiento de la volatilidad de estos líquidos a diferentes temperaturas es indispensable (Zaitsau y col., 2013).

1.4.4 Base fosfonio.

Son térmicamente más estables y menos caros que sus equivalentes de imidazolio. En algunos casos ofrecen varias ventajas sobre otros tipos de líquidos incluyendo estabilidad térmica más alta, menor viscosidad y mayor estabilidad en condiciones fuertemente básicas o reductoras. Se ha demostrado que son compuestos potenciales para aplicación como súper capacitores debido a su mejorada ventana de potencial. A pesar de esto, su aplicación ha sido limitada sin caracterización posterior de sus propiedades termofísicas (Bhattacharjee y col., 2015).

1.5 Síntesis de líquidos iónicos con cationes más usados.

Dado que es posible adaptar las propiedades de los líquidos iónicos con sólo cambiar un poco la estructura de una de las partes del mismo, las bases de muchos de estos líquidos son, esencialmente, el imidazolio y el piridinio. Para sus síntesis, dependiendo de la aplicación que se les vaya a dar puede cambiar el procedimiento, por ejemplo, para la extracción de metales pesados de agua, como el mercurio, Papaiconomou y col., 2007, sintetizaron algunos líquidos iónicos nuevos y usaron otros ya reportados para hacer ese tipo de pruebas, reportan un líquido a base de piridinio para el cual usan 4-clorobutironitrilo, añadido a una solución de 4-metilpiridino con acetonitrilo bajo una atmósfera de nitrógeno, posteriormente, removió el solvente, se lavó con acetato de etilo y se filtró. El acetato de etilo se retiró y el producto se secó al vacío. Al cloruro obtenido se le agregó una porción de bis(trifluorometilsulfonil)imida de potasio y se mezclaron.

1.5.1 Síntesis de líquidos iónicos a caracterizar.

Para este nuevo líquido, $[C_8ram]^+[NTf_2]^-$, se sigue la síntesis propuesta por Ríos-Vera y col., 2015, donde se prepara un líquido iónico, con una cadena alquílica ramificada. Para la obtención del líquido iónico ramificado, se prepara el catión $[C_8ramChol]^+$ a partir de 2-dimetilaminoetanol y 2-etilhexilbromuro con un exceso del último. Ambas partes se diluyen en tolueno y se ponen a reaccionar con

agitación continua, el producto se filtra, se recristaliza y se seca. Una vez obtenido este catión, se diluye en agua y se le agrega la bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio ([LiNTf₂]). La mezcla se agita vigorosamente y se separa la fase del líquido iónico de la fase acuosa. La fase orgánica se lava con agua y se seca, se obtiene un líquido amarillento (Ríos-Vera y col., 2015).

1.6 Ventana electroquímica de potencial.

La ventana electroquímica de potencial es un indicador importante de la estabilidad electroquímica cuando los líquidos iónicos son usados como medio electrolítico para dispositivos electroquímicos. Los líquidos iónicos exhiben una ventana de potencial amplia, que es una propiedad altamente deseable para aplicación como solventes electroquímicos. Los potenciales donde los aniones se oxidan y los cationes se reducen, determinan la ventana. La pureza de los líquidos tiene una gran influencia en el ancho de la ventana, ya que éstas la reducen con reacciones que puedan sufrir con la especie en cuestión (Hapiot y Lagrost, 2008).

El requerimiento fundamental de un líquido iónico para ser útil al desarrollar aplicaciones en electroquímica es que debe ser capaz de ofrecer una amplia ventana electroquímica. Electrolitos para aplicación en dispositivos electroquímicos deben, también, ser estables durante oxidaciones y reducciones de otras especies iónicas contenidas en el medio. Se han hecho estudios para determinar la ventana de potencial de sales de colinio y se encontraron resultados que determinan que estas sales son candidatas como medio de electrodeposición para metales (Constantin y col., 2015).

Se ha usado la voltametría cíclica para evaluar líquidos iónicos como electrolitos soporte para la recuperación de uranio y paladio a condiciones cercanas a las del ambiente en un medio de ácido nítrico (Vasudeva-Rao y col., 2007).

1.7 Voltamperometría cíclica.

En esta técnica se aplica al electrodo de trabajo un potencial en forma de “diente de sierra” (se va aumentando el potencial al paso del tiempo y después se va reduciendo al valor inicial) y se registra la corriente. El voltamperograma describe una curva inicial como la de un experimento de barrido lineal, pero después de la inversión del barrido hay un rápido cambio de corriente a causa de la concentración de especies oxidables cerca del electrodo que fueron generadas en el barrido reductor. Cuando el potencial está cercano al valor requerido para oxidar la especie reducida, hay una importante corriente anódica hasta que se haya completado toda la oxidación y la corriente vuelve a cero (Figura 1).

Cuando se puede invertir la reacción de reducción en el electrodo, el voltamperograma cíclico es aproximadamente simétrico alrededor del potencial estándar del par (Atkins y de Paula, 2006).

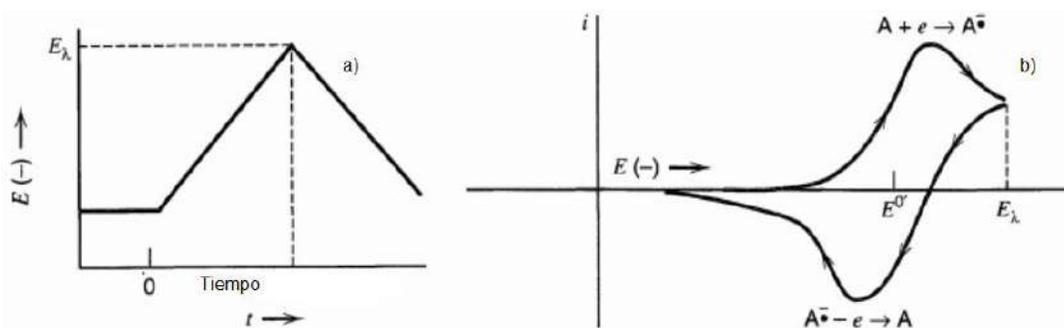


Figura 1. a) Barrido cíclico de potencial. b) Voltamperograma resultante.

La voltamperometría cíclica se ha convertido en una técnica muy popular para estudios electroquímicos iniciales de nuevos sistemas y ha demostrado ser muy útil al obtener información de reacciones de electrodo complicadas como determinación de mecanismos de reacción, constantes de velocidad de transferencia electrónica y coeficientes de difusión.

Si en un sistema, con una especie “A” en la solución, el barrido empieza a un potencial positivo ($E^{0'}$) para la reducción, sólo fluyen corrientes no faradáicas

(generadas por movimiento de iones, no por transferencia de electrones) por un momento. Cuando el potencial de electrodo alcanza valores cercanos a E^0 , la reducción comienza y la corriente empieza a fluir. Mientras el potencial comienza a volverse más negativo, la concentración de la especie empieza a decrecer, por lo tanto, el flujo a la superficie y la corriente incrementan. Cuando el potencial pasa E^0 , la concentración en la superficie cae casi a cero, la transferencia de masa de la especie "A" a la superficie alcanza una velocidad máxima y entonces disminuye mientras el efecto de agotamiento se establece. Por lo tanto, se observa un pico en una curva de corriente contra potencial. Si se revierte el barrido, súbitamente, el potencial cambia a la dirección positiva y en los alrededores del electrodo hay una gran concentración del anión oxidable. Cuando el potencial pasa E^0 , el balance electroquímico en la superficie en la superficie crece más y más hacia la especie neutral de "A". Entonces, el anión se vuelve a oxidar y una corriente anódica fluye. Esta corriente reversa tiene una forma parecida a la del pico anterior (Bard y Faulken, 2000).

En este tipo de estudios, la ecuación usada para relacionar la corriente de pico con la velocidad de barrido, es la ecuación de Randles-Sevcik (1), para una solución a 25 °C.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Donde i_p es la corriente del pico en amperes (A), n es el número de electrones transferidos, C_0 es la concentración de la especie oxidada en moles por centímetro cúbico (mol/cm^3), A es el área del electrodo en centímetros cuadrados (cm^2), D_0 es el coeficiente de difusión de la especie oxidada en centímetros cuadrados por segundo (cm^2/s), v es la velocidad de barrido en volts por segundo (V/s). (Mukundan y col., 2008).

Estudios de este tipo ya han sido realizados por Constantin y col., 2015, para líquidos iónicos de cloruro de colinio (ChCl) para determinar su ventana de potencial electroquímico, usando una velocidad de barrido desde 25 a 200 mV/s

usando un microalambre de platino como electrodo de trabajo con un electrodo de cuasi-referencia de plata y carbón vítreo como contraelectrodo. Realizaron 3 corridas, cambiando el agente de mezcla, entre etilenglicol, trietanolamina y ácido oxálico y se obtuvieron datos con lo que se pudo concluir que éstas mezclas tienen una amplia ventana electroquímica (aproximadamente hasta 6 V), lo que las hace adecuadas para algunas aplicaciones de electrodeposición de metales.

1.7.1 Criterios de Nicholson-Shain.

En 1964, en un artículo ahora clásico y ampliamente citado, Nicholson y Shain reportaron los resultados de un estudio numérico computacional del comportamiento esperado por un conjunto de mecanismos de electrodo comunes, incluyendo variedades de reacciones químicas acopladas, usando técnicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal. Una gran cantidad de datos fue presentada sobre los efectos de las reacciones químicas acopladas en la forma de los voltamperogramas para sistemas reversibles e irreversibles. La característica especial del trabajo de Nicholson y Shain está en el hecho que discute la manera en que un número de características fácilmente medibles del voltamperograma cíclico deben depender en la velocidad de barrido para diferentes mecanismos. Los mecanismos considerados por ellos fueron: transferencia de carga reversible, transferencia de carga irreversible, reacción química que precede a una transferencia de carga reversible, reacción química que precede a una transferencia de carga irreversible, transferencia de carga reversible seguida por una reacción química reversible, transferencia de carga reversible seguida por una reacción química irreversible, reacción catalítica con transferencia de carga reversible y reacción catalítica con transferencia de carga irreversible.

Demostraron que la dependencia de varios parámetros del voltamperograma cíclico en la velocidad de barrido pueden ser muy útiles al decidir a qué caso pertenece un proceso dado. Estos parámetros son: i_{pa}/i_{pc} , la relación de las corrientes de pico anódico y catódico; $i_{pa/pc}/v^{1/2}$, la corriente de pico anódico u catódico dividida por la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (también llamada función de corriente); y

$\Delta E_{p/2}/\Delta \log v$, el cambio en el potencial de medio pico por el cambio en la velocidad de barrido.

Para un proceso reversible, la función de corriente y el potencial de medio pico deberían ser independientes de la velocidad de barrido y los picos anódico y catódico y los potenciales de medio pico deberían estar separados por $56/n$ mV (n es el número de electrones involucrados en la reacción). La relación de corriente de picos, i_{pa}/i_{pc} , debería ser igual a la unidad e independiente de la velocidad de barrido (Fry, 1989).

1.8 Cronoamperometría.

Esta es una técnica en la que se varía rápidamente el potencial de un electrodo de trabajo, sumergido en una disolución en reposo, mientras se mide la corriente que pasa entre el electrodo de trabajo el electrodo auxiliar. Si el analito se puede reducir y el potencial del electrodo de trabajo se va haciendo más negativo, al principio no hay reducción, a un cierto potencial empieza a reducirse el analito y aumenta la corriente. A medida que el potencial se hace más negativo, aumenta la corriente, hasta que no queda prácticamente analito en la superficie del electrodo. Entonces la corriente disminuye aun cuando el potencial se haga más negativo. El máximo de corriente es proporcional a la concentración del analito en el seno de la disolución (Harris, 2003).

Se impone un pulso constante de potencial mediante un potencióstato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva $i - t$ refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo.

Si tomamos como ejemplo la Figura 2, los efectos de la imposición acontecen en la interfase entre un conductor sólido y una disolución no agitada que contiene una especie electroactiva, Ox para este ejemplo. Primero se inicia desde un potencial

E_1 en un valor en el cual no ocurran procesos faradáicos, es decir, no hay reacción electroquímica. Entonces se impone un pulso de potencial próximo a un valor E_5 donde la cinética de electroreducción de Ox es tan rápida que éste no puede coexistir al electrodo, por lo tanto, la concentración de Ox en la superficie del electrodo descenderá prácticamente a cero. Se dice que E_5 se encuentra en una región limitada por la transferencia de masa, específicamente, por la difusión. El pulso se mantiene por un tiempo determinado. Esta condición requiere de una gran cantidad de corriente, porque ocurre instantáneamente. La corriente fluye subsecuentemente para mantener la condición reducida de Ox en la superficie del electrodo.

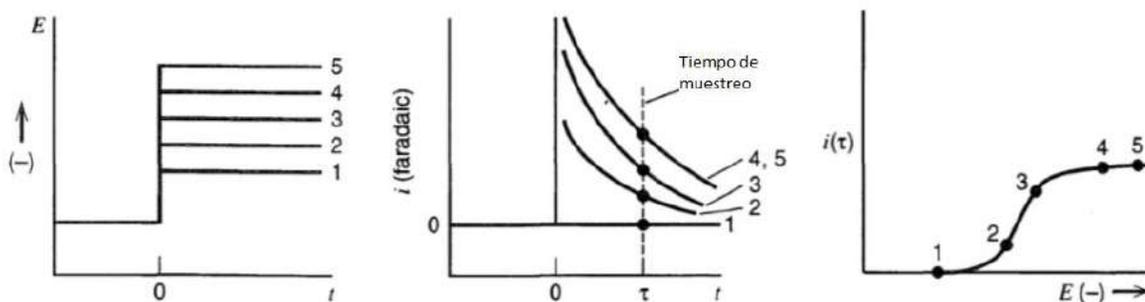


Figura 2. Diagramas de cronoamperometrías.

Como consecuencia se crea un gradiente de concentración en la superficie del electrodo lo cual favorece que llegue nuevo Ox el cual debe ser reducido; sin embargo, este flujo provoca un incremento de la zona donde no hay Ox, por lo que la concentración de éste al electrodo disminuye con el tiempo, al igual que la corriente. La medida de la respuesta de la perturbación puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell (2) para un electrodo de disco (Bard y Faulken, 2000). La ecuación de Cottrell predice la variación de la corriente con el tiempo, cuando un pulso de potencial es aplicado. Para que esta ecuación sea válida, la corriente debe ser limitada por difusión del analito a la superficie del electrodo, por lo tanto, la solución no debe agitarse. El sobrepotencial al que la reacción se lleva a cabo, debe ser lo suficientemente grande para asegurar el rápido agotamiento de la

especie electroactiva en la superficie del electrodo, para que el proceso sea controlado por la difusión al electrodo.

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2)$$

Donde $i(t)$ es la corriente dependiente del tiempo en amperes (A), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday en coulombs por mol (C/mol), C_0 es la concentración inicial de la especie oxidada en mol por centímetro cúbico (mol/cm^3), A es el área del electrodo en centímetros cuadrados (cm^2), D_0 es el coeficiente de difusión de la especie oxidada en centímetros cuadrados por segundo (cm^2/s) y t es el tiempo en segundos (s) (Zoski, 2007).

1.9 Espectroscopía infrarroja.

La radiación infrarroja se refiere a la parte del espectro electromagnético entre la región visible y la de microondas. La porción limitada entre 4000 y 400 cm^{-1} es de gran uso práctico en la Química orgánica. El químico orgánico toma ventaja de esta complejidad al relacionar el espectro de un compuesto desconocido contra el de una muestra auténtica o interpretando las señales en conjunto con otros estudios. Es poco común que dos compuestos cualesquiera den el mismo espectro, a excepción de los enantiómeros, sin embargo, las familias químicas pudieran dar espectros parecidos.

La radiación infrarroja de 10000 a 100 cm^{-1} es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía de vibración molecular. El espectro vibracional aparece como bandas, en vez de líneas como con la energía de rotación molecular, porque un solo cambio de energía vibracional está acompañado por un número de cambios en energía rotacional. Las posiciones de las bandas en estos espectros se presentan con números de onda, cuya unidad son los centímetros inversos ($\text{cm}^{-1} = 10^4/\mu\text{m}$). Las intensidades de las bandas pueden expresarse como transmitancia (%T) o absorbancia (A). La transmitancia es la relación del poder radiante

transmitido por una muestra con el poder radiante incidente en la muestra. La absorbancia es el logaritmo de base 10, del inverso de la transmitancia. Los químicos orgánicos usualmente reportan la intensidad en términos semicuantitativos (fuerte, media, débil). Hay dos tipos de vibraciones moleculares: estiramiento y doblamiento. Un estiramiento es un movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace, tal que la distancia interatómica aumenta y disminuye. Un doblamiento puede consistir en un cambio del ángulo entre enlaces con un átomo en común o en el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula, sin movimiento de los átomos en el grupo con respecto entre sí (Silverstein y col., 2005).

1.10 Propiedades importantes en líquidos iónicos.

1.10.1 Viscosidad.

Es una propiedad a considerar de los líquidos iónicos y probablemente corresponde a su mayor inconveniente, principalmente en electroquímica. Los líquidos iónicos a temperatura ambiente tienen viscosidades entre 1 y 3 órdenes de magnitud más grandes que los solventes convencionales. Esta propiedad es importante en electroquímica porque podría ejercer un efecto fuerte en la velocidad del transporte de masa entre la solución y en la conductividad de las sales.

Para un catión dado, la viscosidad de un líquido iónico a temperatura ambiente está determinada fuertemente por el anión. La viscosidad es menor para líquidos conteniendo el anión $[\text{NTf}_2]^-$ y mayor si tienen un anión simétrico no planar.

La viscosidad de los líquidos iónicos es mucho mayor que la del agua ($\eta(\text{H}_2\text{O})=0.89$ cP a 25 °C), típicamente, en el nivel de 30-50 cP (centipoise), pero en algunos casos es mayor. Esta alta viscosidad también causa problemas con el manejo de los líquidos iónicos. Por ejemplo, los electrodos para baterías consisten de un material activo mezclado con un conductor de electrones y un polímero. El volumen

entre las partículas debe ser llenado con el electrolito, esto puede ser difícil con electrolitos muy viscosos (Lewandowski y Świdorska-Mocek, 2009).

1.10.2 Conductividad.

Para cualquier proceso electroquímico, la conductividad es una propiedad de primera importancia. Al estar compuestos enteramente de iones, los líquidos iónicos se supone que están entre los fluidos electrolíticos más concentrados, con muchas cargas por unidad de volumen. Cuando éstas cargas se mueven se alcanzan conductividades muy altas que van desde 0.1 hasta 20 mS/cm. Conductividades altas se pueden encontrar en la familia del imidazolio, de alrededor de 10 mS/cm. Los líquidos iónicos de amonio cuaternario se caracterizan por tener bajas conductividades; 2 mS/cm es la más alta encontrada para una sal de N,N-dialquil-pirrolidinio [NTf₂]. La alta viscosidad de los líquidos iónicos tiene un gran impacto en sus conductividades porque la conductividad está inversamente relacionada a la viscosidad (Hapiot y Lagrost, 2008).

1.11 Propiedades del líquido iónico a caracterizar.

Para este nuevo líquido, Ríos-Vera y col., lo utilizaron para extraer metales de soluciones acuosas. Primeramente, se tuvo que equilibrar el líquido con agua para que éste se saturara y luego se puso en contacto con soluciones de nitratos metálicos (de hierro, plata y cobre). La ramificación en la cadena alquílica del catión colinio [C₈ramChol]⁺ tuvo un efecto de disminución en la eficiencia de extracción de iones metálicos a comparación del mismo catión, pero con una cadena lineal. En el Cuadro 2 se muestran algunas propiedades de interés.

También se definieron mecanismos de extracción de los metales para ambos líquidos iónicos, donde, en los dos casos, se observa que el [NTf₂]⁻ del líquido se sustituye por un anión en la solución, y el [NTf₂]⁻ se une al catión metálico. Más adelante, se investigaron las propiedades de extracción del líquido iónico lineal, N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-octilamonio bis (trifluorometanosulfonil) imida,

([C₈linChol]⁺ [NTf₂]⁻), para Cu (II) y Fe(III) para determinar la selectividad de extracción de este material. Se mezclaron soluciones conteniendo iones de Ag(I), Cu(II) y Fe(III) en ácido nítrico, los resultados indicaron que se tiene una buena selectividad para plata sobre el hierro y ninguna entre el cobre y la plata.

Cuadro 2. Peso molecular, viscosidad dinámica y densidad a 298.15 K, temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de descomposición (T_d).

Líquido iónico	Peso molecular (g/mol)	Viscosidad (mPa*s)	Densidad (kg/m ³)	T _g (K)	T _d (K)
[C ₈ ramChol] ⁺ [NTf ₂] ⁻	482.50	322.30	1320.68	195.00	498.00

El líquido nuevo con el que se trabajó en la presente investigación no ha sido estudiado a fondo, sólo le han sido determinadas algunas propiedades físico-químicas, mostradas en el Cuadro 2, (Ríos-Vera y col., 2015), por lo que aún no se tiene una visión detallada de para qué otras cosas puede aplicarse, por esta razón, el fundamento de este trabajo es conocer otras propiedades de esta nuevo material (ventana electroquímica de potencial, reacciones que ocurren de oxidación y reducción, coeficientes de difusión y mecanismo electroquímico).

2. OBJETIVOS.

2.1 General.

Caracterizar electroquímicamente un líquido iónico sintetizado a base de colinio.

2.2 Específicos.

- Sintetizar el líquido iónico N-(2-hidroxietil)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio bis(trifluorometanosulfonil)imida ($[C_8ramChol]^+ [NTf_2]^-$).
- Determinar el coeficiente de difusión del líquido iónico utilizando voltamperometría cíclica y cronoamperometría.
- Determinar la ventana de potencial y proponer un mecanismo de reacción del líquido iónico a base de colinio por voltamperometría cíclica.

3. METODOLOGÍA.

3.1 Materiales.

Todos los reactivos y disolventes (Figura 3), a excepción del tolueno y el diclorometano (destilado) que se consiguieron de Reactivos Meyer, se compraron de Sigma Aldrich, y se usaron tal como se recibieron. Para la síntesis del catión se usó bromuro de 2-etilhexanol y 2-dimetilaminoetanol, usando como solvente tolueno en un sistema de reflujo.

Posteriormente se diluyó en agua destilada y se adicionó bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio. Se formaron dos fases, se separaron y la que contenía al líquido iónico se diluyó en diclorometano y se secó con sulfato de magnesio anhidro, luego de ser liofilizado se secó una vez más con pentóxido de fósforo para asegurar que no hubiera humedad en el líquido.



Figura 3. Reactivos utilizados para la síntesis del líquido iónico a base de colinio.

Para el obtener el espectro infrarrojo, se usó un equipo de FTIR Perkin-Elmer Spectrum 100, para la caracterización electroquímica se usó un equipo potenciostato-galvanostato marca BioLogic modelo VSP-300, con una calca de vidrio de 20 mL, un electrodo de trabajo de platino, un contraelectrodo de alambre de platino y un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, para la preparación del electrodo se usaron suspensiones de alúmina y diamante, así como un baño de ultrasonido para su limpieza.

3.2 Métodos.

3.2.1 Síntesis del líquido iónico.

La síntesis del líquido iónico a base de colinio con cadena alcóxica ramificada se realizó partiendo de la obtención del catión, añadiendo 38 mL equivalente a 0.22 moles de bromuro de 2-etilhexanol en exceso al 5% a 19 mL equivalente a 0.2 moles de 2-dimetilaminoetanol en tolueno. La mezcla previa se hizo reaccionar por un tiempo de 20 horas a 130°C con agitación continua. El catión obtenido, se filtró, se secó al vacío, se recristalizó con diclorometano y se preservó en desecador (Ríos-Vera y col., 2015). El procedimiento de secado al vacío del catión puede observarse en la Figura 4. Se esperaba obtener 0.2 moles de catión, pues la relación con el 2-dimetilaminoetanol es 1:1, sin embargo, se obtuvo menos producto; se tenían 45.5831 g de catión, el peso molecular del catión es de 282.27 g/mol, entonces:

$$45.5831 \text{ g de catión obtenidos} \left(\frac{1 \text{ mol de catión esperado}}{282.27 \text{ g de catión esperados}} \right) = 0.1509 \text{ moles de catión obtenidos}$$

Para calcular el rendimiento del catión se usó la Ecuación (3):

$$\% \text{ Rendimiento catión} = \left(\frac{\text{moles de catión obtenidos}}{\text{moles de catión esperados}} \right) 100 \quad (3)$$



Figura 4. Secado al vacío del catión N-(2-hidroxiethyl)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio.

El catión previamente sintetizado se diluyó con 60 mL de agua destilada y se adicionó a una mezcla preparada con 45.5 g equivalente a 0.16 moles de la sal de litio LiNTf_2 y 30 mL de agua destilada. La mezcla se agitó vigorosamente sin calentamiento adicional durante 20 horas, una vez transcurrido el tiempo se obtuvieron 2 fases. La fase orgánica (fase inferior) constituida del líquido iónico la cual es posible observar en la Figura 5 se separó y disolvió con 30 mL de diclorometano, posteriormente se lavó con agua destilada hasta que la prueba de nitrato de plata (donde se agrega una cantidad de solución de nitrato de plata a la fase inorgánica la cual, si tiene impurezas, reaccionará con los iones plata y formará un precipitado) fuera negativa.



Figura 5. Extracción de la fase orgánica correspondiente al líquido iónico $[\text{C}_8\text{ramChol}]^+[\text{NTf}_2]^-$.

El líquido iónico ramificado se secó con sulfato de magnesio anhidro y se filtró por gravedad. Posteriormente el diclorometano se separó bajo presión reducida. El líquido iónico se liofilizó por espacio de 24 horas y se secó al vacío con pentóxido de fósforo para eliminar el contenido de agua. Se sintetizó el líquido iónico con aspecto amarillento el cual puede observarse en la Figura 6. Como se tenían 0.1509 moles del catión y la relación entre éste y el líquido iónico es 1:1, se

esperaban 0.1509 moles del líquido; al final se tenían 39.6204 g del líquido iónico, su peso molecular es de 482.495 g/mol, por lo tanto:

$$39.6204 \text{ g de líquido iónico obtenidos} \left(\frac{1 \text{ mol de líquido iónico esperado}}{482.495 \text{ g de líquido iónico esperado}} \right) \\ = 0.0821 \text{ moles de líquido iónico obtenidos}$$

Para calcular el rendimiento del líquido iónico se usó la Ecuación (4):

$$\% \text{ Rendimiento líquido iónico} = \left(\frac{\text{moles de LI obtenidos}}{\text{moles de LI esperados}} \right) 100 \quad (4)$$



Figura 6. Líquido iónico $[\text{C}_8\text{ramChol}]^+[\text{NTf}_2]^-$ sintetizado a base de colinio.

Para calcular la concentración del líquido, dado que no estaba diluido, se calculó su concentración en sí mismo; como su peso molecular es de 482.495 g/mol y su densidad es de 1.321 g/mL, se tomó como base 1 mL de líquido iónico que tiene 1.321 g de líquido iónico, lo que equivale a cierta cantidad de moles y este valor se divide entre el volumen usado (1 mL) para conocer su concentración.

3.2.2 Espectro de infrarrojo del líquido iónico.

Con el fin de verificar que los productos sintetizados eran los productos esperados, se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja en un equipo de FTIR PERKIN-ELMER Spectrum 100 (Figura 7) con un accesorio de muestreo de tipo ATR con un

cristal de selenuro de zinc. El espectro infrarrojo medido se obtuvo de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Las bandas obtenidas se asignaron a los diferentes grupos funcionales.



Figura 7. Equipo de infrarrojo marca Perkin-Elmer Spectrum 100.

3.2.3 Montaje de la celda y preparación de electrodos.

El montaje de la celda, lo cual se puede observar en la Figura 8, se realizó utilizando un electrodo de referencia de Calomel saturado en KCl, un electrodo de trabajo de platino con un área geométrica de 0.0707 cm^2 y como contraelectrodo un alambre de platino de 23 cm de largo.

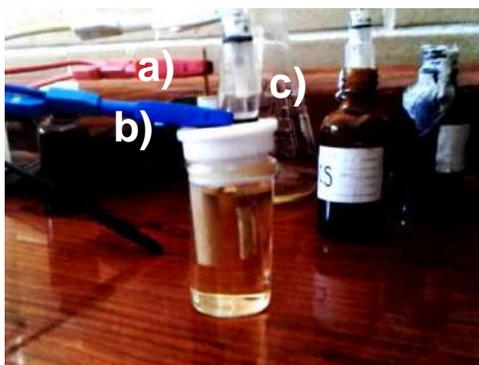


Figura 8. Celda electroquímica de tres electrodos. a) Electrodo de trabajo (platino).
b) Contraelectrodo de platino. c) Electrodo de referencia (ECS).

La preparación del electrodo de trabajo se realizó puliendo su superficie con movimientos circulares lo cual se puede observar en la Figura 9 contra un paño marca ALS con una gota de suspensión de diamante con tamaño de partícula de $1\mu\text{m}$ (Figura 10), se enjuagó con agua destilada y se colocó en un baño de limpieza por ultrasonido a temperatura ambiente y con agua destilada por 5 minutos, terminado este tiempo se pulió nuevamente utilizando una gota de suspensión de alúmina con tamaño de partícula de $0.05\mu\text{m}$, se enjuagó con agua destilada y nuevamente se colocó 5 minutos en baño de limpieza por ultrasonido con el fin de eliminar alguna impureza dejada por el método de pulido (Figura 11).



Figura 9. Método de pulido del electrodo de trabajo (platino).



Figura 10. a) Suspensión de diamante con tamaño de partícula de $1\mu\text{m}$. b) suspensión de alúmina con tamaño de partícula de $0.05\mu\text{m}$.



Figura 11. Baño de limpieza por ultrasonido del electrodo de platino.

3.2.4 Voltamperometría Cíclica y Cronoamperometría.

La caracterización electroquímica del líquido iónico sintetizado a base de colinio se realizó utilizando un potenciostato-galvanostato marca BioLogic modelo VSP-300 con una celda electroquímica convencional de tres electrodos con capacidad de 20 mL de la misma marca. Fotografías de la celda utilizada y el instrumento se muestran en las Figuras 8 y 12.

La técnica de voltamperometría cíclica es muy útil para estudios electroquímicos iniciales de nuevos sistemas, en la cual se realiza un barrido de potencial en sentido anódico y catódico. Luego de probar con rangos amplios de potencial y ver dónde se empezaba a degradar el líquido iónico, los barridos de potencial seleccionados fueron los que se muestran en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Diseño experimental para voltamperometría cíclica.

Intervalo de potencial: -1 V a 1 V										
Velocidad de barrido (V/s)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Intervalo de potencial: -2 V a 2 V										
Velocidad de barrido (V/s)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

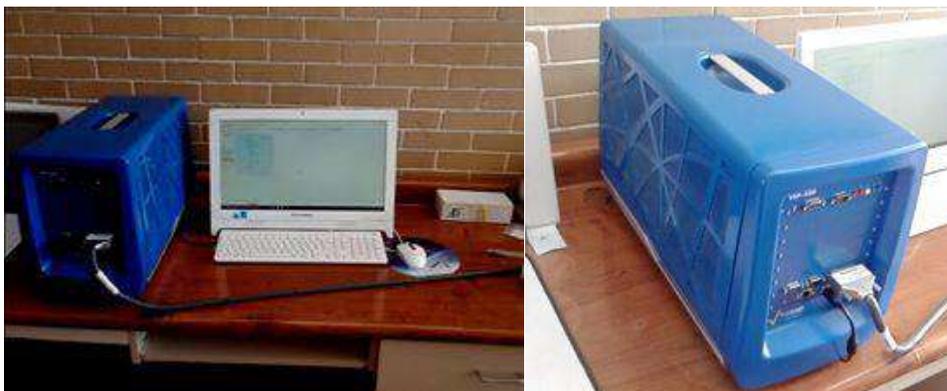


Figura 12. Potenciostato-Galvanostato marca BioLogic modelo VSP-300.

La técnica cronoamperométrica utilizada fue la cronoamperometría de pulso simple, En esta técnica se aplicaron potenciales de -0.91 V a 0.91 V correspondientes a la región del voltamperograma de la Figura 14, utilizando el potencial del pico como referencia, el experimento se realizó por espacio de un minuto en cada valor de potencial seleccionado (Cuadro 4 y Cuadro 5).

Cuadro 4. Diseño experimental para cronoamperometría en sentido anódico.

E_a (V)	0.11	0.21	0.31	0.41	0.51	0.61	0.71	0.81	0.91
t (s)	60 s								

Cuadro 5. Diseño experimental para cronoamperometría en sentido catódico.

E_c (V)	-0.01	-0.11	-0.21	-0.31	-0.41	-0.51	-0.61	-0.71	-0.81	-0.91
t (s)	60 s									

4. RESULTADOS.

4.1 Rendimiento de la síntesis del líquido iónico.

Para obtener el rendimiento del catión N-(2-hidroxietil)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio y del líquido iónico, se realizó el cálculo de los moles obtenidos entre los moles esperados multiplicando el resultado por cien.

$$\begin{aligned} \% \text{ Rendimiento catión} &= \left(\frac{\text{moles de catión obtenidos}}{\text{moles de catión esperados}} \right) 100 = \left(\frac{0.1509 \text{ mol}}{0.2 \text{ mol}} \right) 100 \\ &= 75.43 \% \end{aligned}$$

De la misma manera, para obtener el rendimiento de la síntesis del líquido iónico, se realizó el cálculo de los moles obtenidos del líquido iónico ramificado entre los moles esperados multiplicando el resultado por cien. En el Cuadro 6 se muestran los resultados de los rendimientos.

$$\begin{aligned} \% \text{ Rendimiento líquido iónico} &= \left(\frac{\text{moles de LI obtenidos}}{\text{moles de LI esperados}} \right) 100 = \left(\frac{0.0821 \text{ mol}}{0.1509 \text{ mol}} \right) 100 \\ &= 54.42 \% \end{aligned}$$

Cuadro 6. Porcentaje de rendimiento del catión bromuro de N-(2-hidroxietil)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio y del líquido iónico.

Moles del catión obtenidos	Moles del catión esperados	Rendimiento
0.1509 mol	0.2 mol	75.43 %
Moles del líquido iónico obtenidos	Moles del líquido iónico esperados	Rendimiento
0.0821 mol	0.1509 mol	54.42 %

4.2 Concentración del líquido iónico.

Para poder obtener los coeficientes de difusión, se calculó la concentración del líquido iónico puro, pues no se usó un solvente para las pruebas electroquímicas.

La densidad y el peso molecular del líquido iónico se reportan en la literatura con los siguientes valores (Ríos-Vera y col.,2015):

$$\rho_{LI} = 1.321 \text{ g/cm}^3$$

$$PM_{LI} = 482.495 \text{ g/mol}$$

Los moles de líquido iónico que hay en 1.321 g de líquido iónico, se calcularon con la ecuación (5), donde m es la masa de líquido iónico, en g, n es el número de moles y PM es el peso molecular del líquido iónico en g/mol:

$$n = \frac{m}{PM} \tag{5}$$

$$n = \frac{1 \text{ mol}}{482.495 \text{ g}} (1.321 \text{ g}) = 2.7378 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentración molar del líquido iónico se calculó con la ecuación (6), donde M es la concentración molar en mol/L y L es el volumen en litros, como se partió de 1.321 g de líquido iónico, esto equivale a un volumen de 0.001 L, por lo tanto:

$$M = \frac{n}{L} \tag{6}$$

$$M = \frac{2.7378 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.001 \text{ L}} = 2.7378 \text{ mol/L}$$

4.3 Espectro de infrarrojo del líquido iónico a base de colinio.

En la Figura 13 se muestra el espectro de infrarrojo, obtenido con un equipo Perkin-Elmer Spectrum 100, para el líquido iónico sintetizado $[\text{C}_8\text{ramChol}]^+ [\text{NTf}_2]^-$. En el Cuadro 7 se muestra la asignación de los modos observados en el espectro.

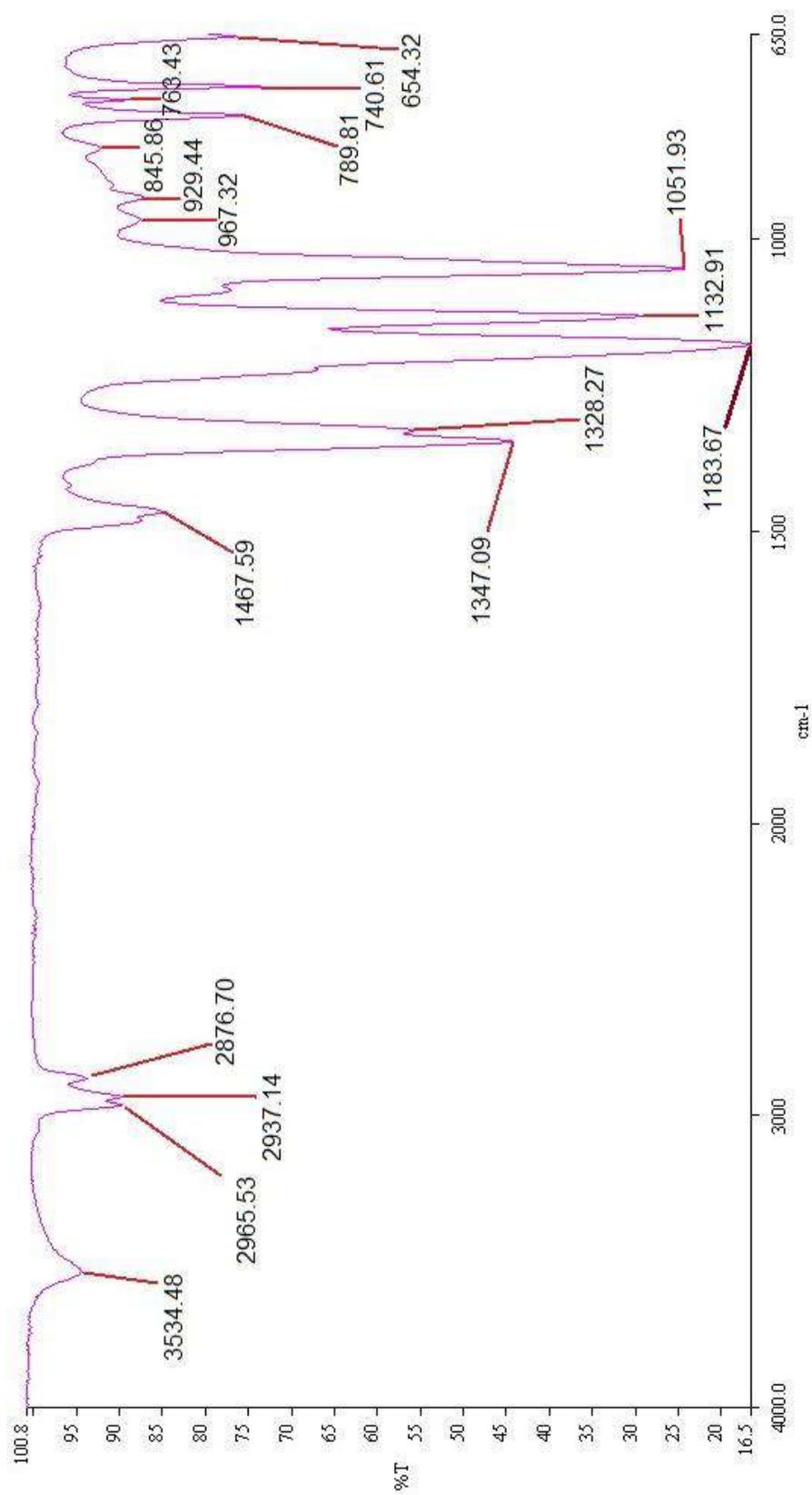


Figura 13. Espectro de infrarrojo del líquido iónico [C₈ramChol]⁺ [NTf₂]⁻.

Cuadro 7. Asignación de señales del líquido iónico.

Señal en líquido iónico (cm ⁻¹)	Asignación
3534.48	Estiramiento de –OH.
2965.53, 2937.14, 2876.70	Estiramiento de –CH ₃ y –CH ₂ -.
1467.59	Doblamiento del –COH y torsión del –OH.
1347.09, 1328.27, 1132.91, 1051.93, 967.32, 929.44	Deformación y doblamiento de –CH ₃ , así como tijereteo, balanceo, torsión y deformación de –CH ₂ -.
789.81	Estiramiento de –CF ₃ .
845.86, 763.43, 743.61, 654.32	Estiramientos del N-C, torsión y doblamiento de N-CH ₃ .

4.4 Voltamperometría Cíclica.

En la Figura 14 se puede observar el voltamperograma obtenido para el líquido iónico sintetizado a base de colinio de -1 V a 1 V. Se usó una configuración de 3 electrodos para las mediciones, un electrodo de trabajo de platino (área de 0.0707 cm²), un contraelectrodo de alambre de platino de 23 cm y un electrodo de referencia de calomel saturado.

En el anión es muy difícil que, a los potenciales usados, se produzca algún cambio pues sus átomos están muy fuertemente enlazados, el flúor por su electronegatividad está enlazado de manera que es difícil producir un cambio en el rango de potencial usado, así como los oxígenos que presentan dobles enlaces. Para poder diferenciar si el tipo de sistema que se tenía en las señales observadas era reversible o no, se obtuvieron los criterios de Nicholson, con los cuales se puede clasificar un sistema.

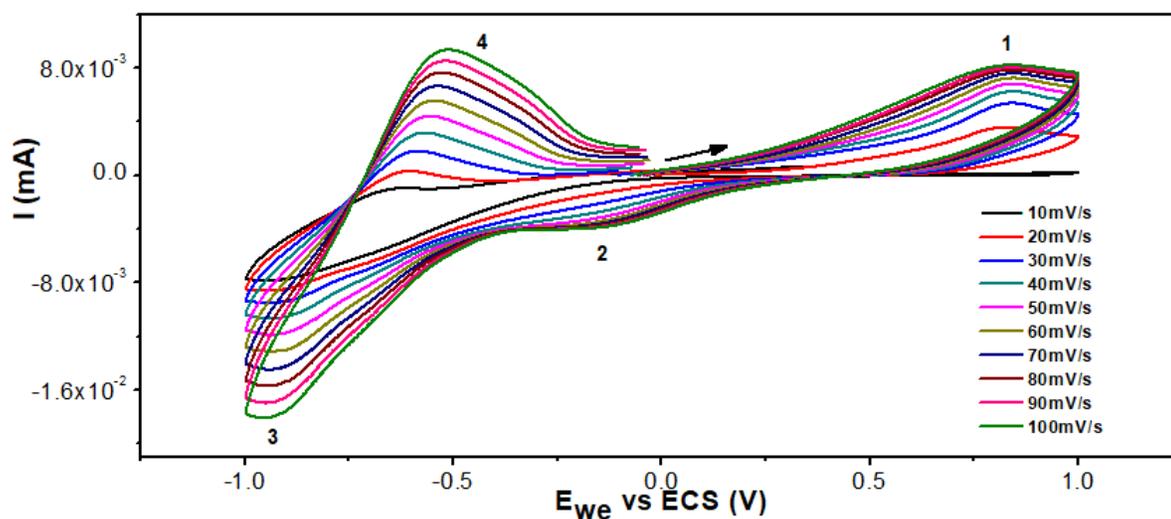


Figura 14. Voltamperogramas del líquido iónico de -1 V a 1 V, a diferentes velocidades de barrido de 10 mV/s a 100 mV/s.

En la Figura 14, para las señales 1 y 2 se calcularon los parámetros de Nicholson, mostrados en el Cuadro 8, como la señal 4 se atribuye a una reacción química, como se explicará más adelante, y la señal 3 se considera una degradación del medio, no se calculan estos parámetros para ellas.

Cuadro 8. Criterios de Nicholson, señal 1 y 2.

v (mV/s)	i_{pa} (A)	i_{pc} (A)	ΔE_p (mV)	$i_{pa}/ i_{pc} $
10	-	-	252.7	0.49
20	1.26×10^{-6}	-	273.2	1.55
30	1.61×10^{-6}	-	288.7	2.73
40	1.79×10^{-6}	2.97×10^{-7}	304.2	2.67
50	1.87×10^{-6}	5.26×10^{-7}	315.4	2.88
60	1.91×10^{-6}	7.03×10^{-7}	327.1	2.90
70	1.93×10^{-6}	8.15×10^{-7}	342.9	3.33
80	1.90×10^{-6}	8.26×10^{-7}	356.0	3.39
90	1.92×10^{-6}	9.10×10^{-7}	364.2	3.72
100	1.97×10^{-6}	9.20×10^{-7}	377.4	3.95

Después se obtuvieron datos de densidad de corriente y raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Cuadro 9) para poder graficar contra las velocidades de

barrido, encontrar una ecuación de línea recta según la ecuación de Randles-Sevcik y calcular los coeficientes de difusión.

Cuadro 9. Velocidades de barrido, corrientes de pico anódicas y catódicas, raíz cuadrada de las velocidades de barrido y corrientes de pico anódicas y catódicas normalizadas al área del electrodo, señal 1 y 2.

v (V/s)	i_{pa} (A)	i_{pc} (A)	v^{1/2} (V/s)^{1/2}	i_{pa}/A (A/cm²)	i_{pc}/A (A/cm²)
0.01	-	-	0.10	-	-
0.02	1.26x10 ⁻⁶	-	0.14	1.78 x10 ⁻⁵	-
0.03	1.61x10 ⁻⁶	-	0.17	2.28x10 ⁻⁵	-
0.04	1.79x10 ⁻⁶	2.97x10 ⁻⁷	0.20	2.53x10 ⁻⁵	4.20x10 ⁻⁶
0.05	1.87x10 ⁻⁶	5.26x10 ⁻⁷	0.22	2.65x10 ⁻⁵	7.44x10 ⁻⁶
0.06	1.91x10 ⁻⁶	7.03x10 ⁻⁷	0.24	2.71x10 ⁻⁵	9.94x10 ⁻⁶
0.07	1.93x10 ⁻⁶	8.15x10 ⁻⁷	0.26	2.73x10 ⁻⁵	1.15x10 ⁻⁵
0.08	1.90x10 ⁻⁶	8.26x10 ⁻⁷	0.28	2.68x10 ⁻⁵	1.17x10 ⁻⁵
0.09	1.92x10 ⁻⁶	9.10x10 ⁻⁷	0.30	2.72x10 ⁻⁵	1.29x10 ⁻⁵
0.1	1.97x10 ⁻⁶	9.20x10 ⁻⁷	0.32	2.79x10 ⁻⁵	1.30x10 ⁻⁵

En las Figuras 15 y 16, se muestran los gráficos de v vs i_{pa}/A y de v vs i_{pc}/A, para la señal 1 y 2, respectivamente, que se usaron para determinar, a partir de la pendiente obtenida de la recta, los coeficientes de difusión de las especies involucradas en el proceso.

De ambas gráficas, la pendiente de la recta es igual a $(2.69 \times 10^5)n^{3/2}D^{1/2}C^*$, se considera n como un electrón (Haerens y col., 2009) y C* como 2.7372×10^{-3} mol/cm³ y se despeja el coeficiente de difusión para ambos picos. A continuación, se muestra el cálculo de ambos coeficientes de difusión mostrados en el Cuadro 10.

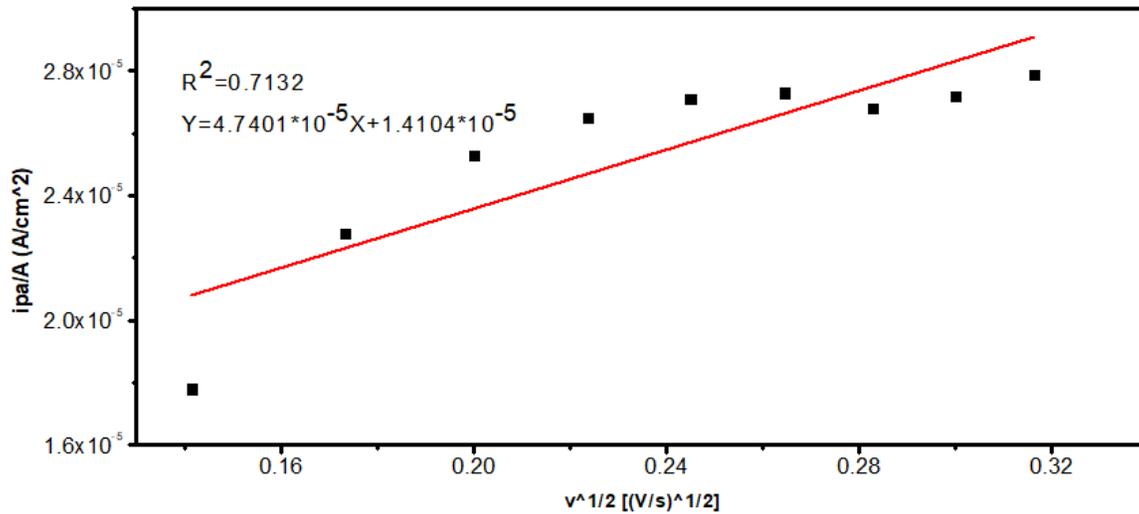


Figura 15. Gráfico de $v^{1/2}$ vs i_{pa}/A , señal 1.

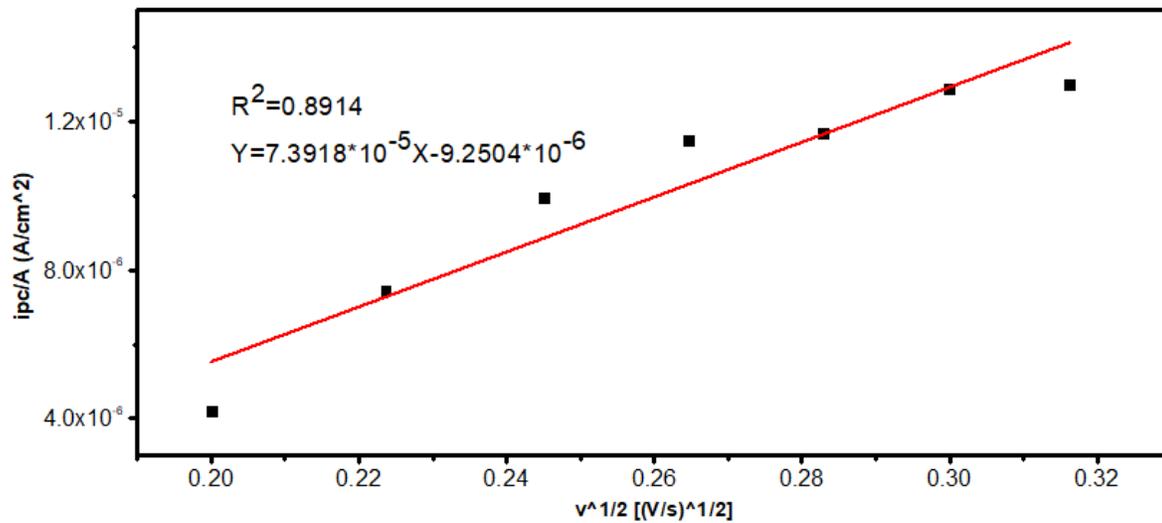


Figura 16. Gráfico de $v^{1/2}$ vs i_{pc}/A , señal 2.

Para la señal anódica:

$$4.7401 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-\frac{1}{2}} \text{ mol} = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} C_0^*$$

$$D_O = \left[\frac{4.7401 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-\frac{1}{2}} \text{ mol}}{(2.69 \times 10^5)(1)^{\frac{3}{2}}(2.7372 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3})} \right]^2 = 4.14 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Para la señal catódica:

$$7.3918 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2} \text{ mol} = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} D_O^{\frac{1}{2}} C_O^*$$

$$D_R = \left[\frac{7.3918 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2} \text{ mol}}{(2.69 \times 10^5)(1)^{\frac{3}{2}}(2.7372 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3})} \right]^2 = 1.01 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cuadro 10. Coeficientes de difusión por voltamperometría cíclica, señal 1 y 2.

Pico	Coeficiente de difusión (cm ² /s)
Anódico	4.14x10 ⁻¹⁵
Catódico	1.01x10 ⁻¹⁴

Enseguida, en la Figura 17, se muestra una comparación de los voltamperogramas de -1 V a 1 V a 10 mV/s y 100 mV/s, para observar cómo el líquido iónico presenta picos a velocidades de barrido más rápidas.

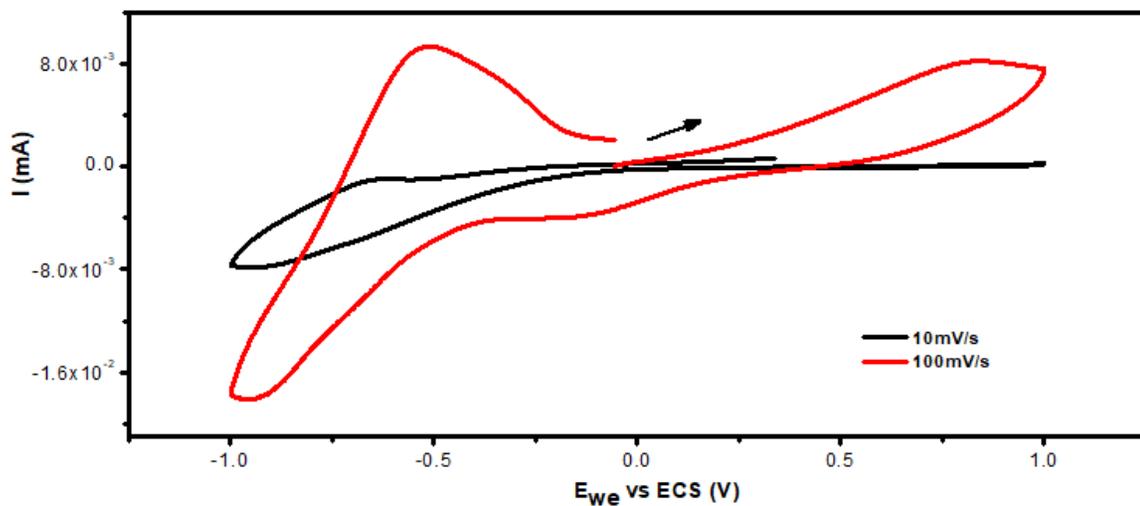


Figura 17. Voltamperogramas del líquido iónico de -1 V a 1 V, a velocidades de barrido de 10 mV/s y 100 mV/s.

En la Figura 18 se muestran barridos desde 10 mV/s hasta 100 mV/s en un rango de potencial desde -2 V a 2 V, para observar que, a potenciales más negativos, el medio se empieza a degradar.

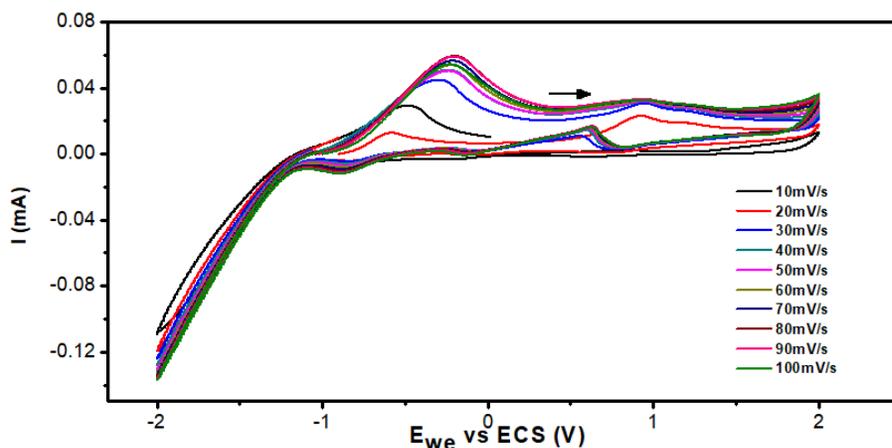


Figura 18. Voltamperogramas del líquido iónico de -2 V a 2 V, a diferentes velocidades de barrido de 10 mV/s a 100 mV/s.

En la Figura 19 se muestra una comparación de los voltamperogramas de -2 V a 2 V a 10mV/s, 100 mV/s y 200 mV/s, para observar cómo el líquido iónico presenta picos a velocidades de barrido más rápidas.

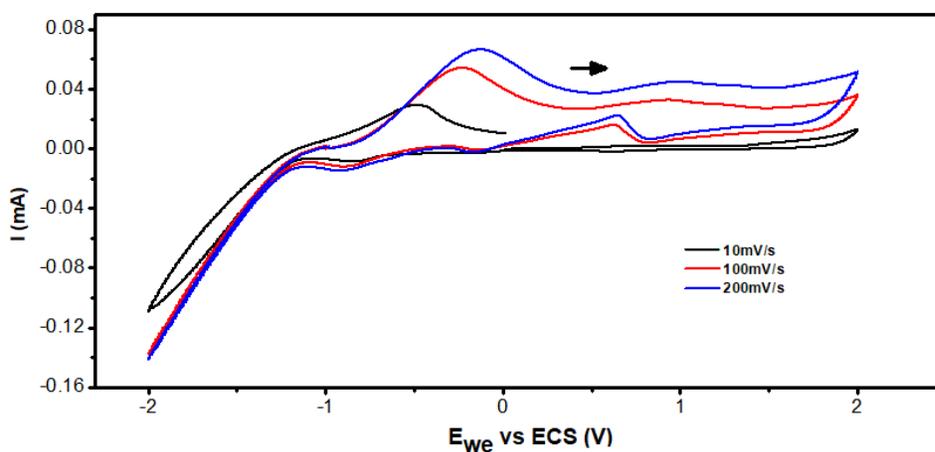


Figura 19. Voltamperogramas del líquido iónico de -2 V a 2 V, a velocidades de barrido de 10 mV/s, 100 mV/s y 200 mV/s.

4.5 Cronoamperometría.

Cada cronoamperograma se obtuvo de una solución de líquido iónico sintetizado a base de colinio 2.74 M utilizando los siguientes parámetros: un pulso de potencial dado en volts aplicado durante un tiempo establecido de 60 segundos y utilizando una escala de corriente de 5 μ A.

A cada uno de los experimentos realizados solamente se les fue modificando el pulso de potencial en sentido anódico y catódico, para poder cubrir todo el intervalo del voltamperograma, siendo estos los siguientes: 0.11 V a 0.91 V en sentido anódico y de -0.01 V a -0.91 V en sentido catódico variando el potencial en incrementos de 0.1 V tanto en sentido anódico como catódico; el tiempo de aplicación de cada pulso fue de 60 s, que es un lapso común en este tipo de experimentos.

En la Figura 20 se muestran los cronoamperogramas en sentido anódico para los experimentos realizados con el líquido iónico preparado a base de colinio.

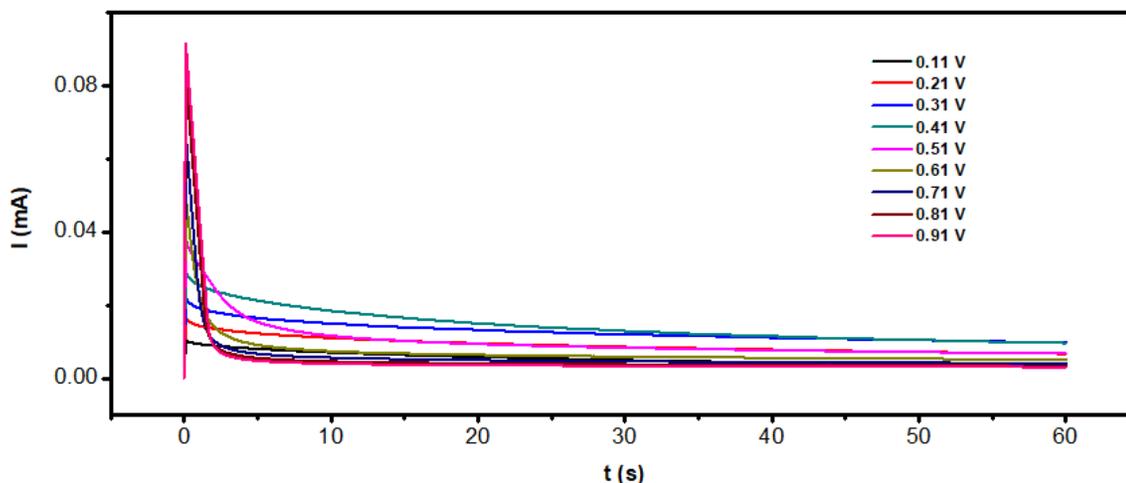


Figura 20. Curvas cronoamperométricas obtenidas aplicando un potencial en sentido de oxidación.

En la Figura 21 se observan los cronoamperogramas en sentido catódico obtenidos a partir de la aplicación de pulsos de potencial al líquido iónico.

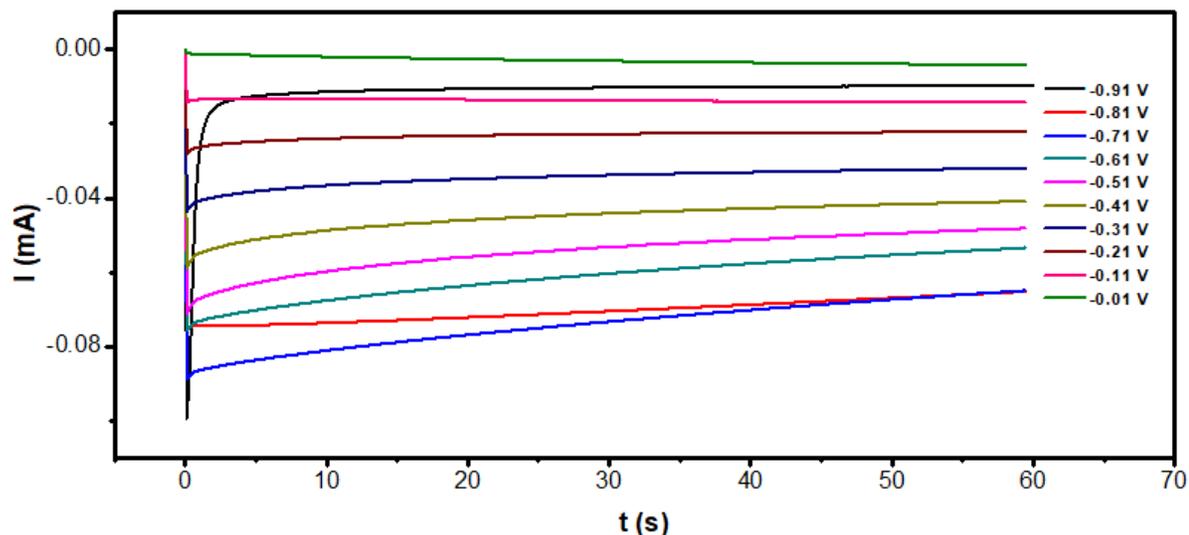


Figura 21. Curvas cronoamperométricas obtenidas aplicando un potencial en sentido de reducción.

Enseguida, en el Cuadro 11 y el Cuadro 12, se muestran los datos obtenidos para graficar las curvas de E vs i_{pa}/A a corriente muestreada para la rama anódica (Figura 22) y para la rama catódica (Figura 23), respectivamente, tomando los valores de corriente para ambas a un tiempo de 50 s, que es donde la señal es más constante.

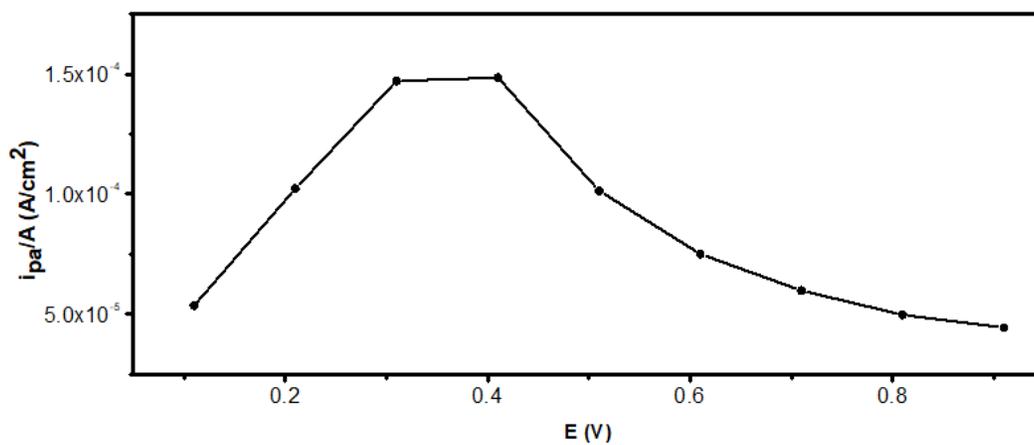


Figura 22. Gráfico de E vs. i_{pa}/A a corriente muestreada, señal 1.

Cuadro 11. Datos de potencial, corriente y densidad de corriente para señal anódica, señal 1.

Potencial (V)	Corriente (mA)	I/A (A/cm ²)
0.11	3.79×10^{-3}	5.36×10^{-5}
0.21	7.23×10^{-3}	1.02×10^{-4}
0.31	1.04×10^{-2}	1.47×10^{-4}
0.41	1.05×10^{-2}	1.48×10^{-4}
0.51	7.17×10^{-3}	1.01×10^{-4}
0.61	5.31×10^{-3}	7.51×10^{-5}
0.71	4.23×10^{-3}	5.98×10^{-5}
0.81	3.52×10^{-3}	4.97×10^{-5}
0.91	3.14×10^{-3}	4.44×10^{-5}

Cuadro 12. Datos de potencial, corriente y densidad de corriente para señal catódica, señal 2.

Potencial (V)	Corriente (mA)	I/A (A/cm ²)
-0.81	-6.70×10^{-2}	-9.47×10^{-4}
-0.71	-6.75×10^{-2}	-9.54×10^{-4}
-0.61	-5.55×10^{-2}	-7.84×10^{-4}
-0.51	-4.96×10^{-2}	-7.01×10^{-4}
-0.41	-4.18×10^{-2}	-5.91×10^{-4}
-0.31	-3.25×10^{-2}	-4.59×10^{-4}
-0.21	-2.22×10^{-2}	-3.14×10^{-4}
-0.11	-1.41×10^{-2}	-1.98×10^{-4}
-0.01	-3.82×10^{-3}	-5.40×10^{-5}

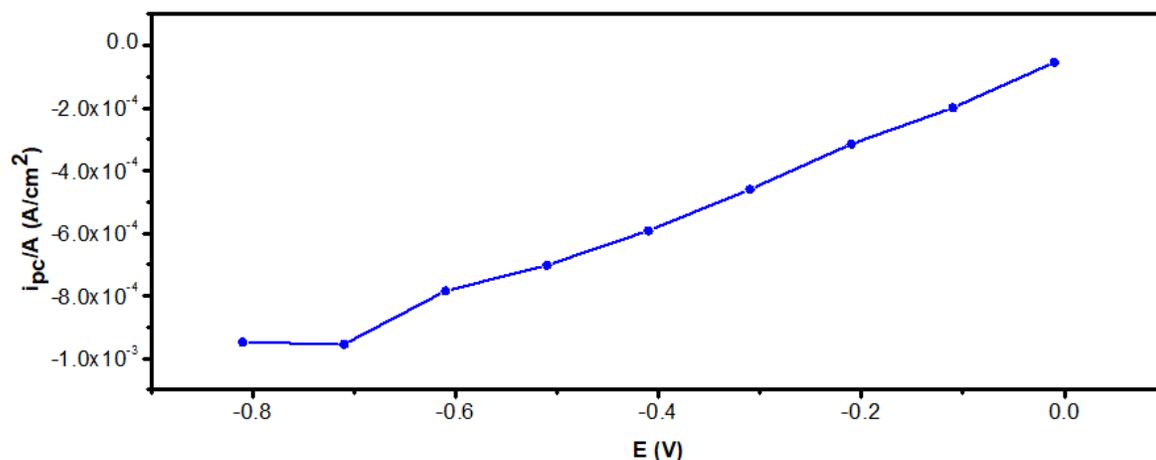


Figura 23. Gráfico de E vs. i_{pc}/A a corriente muestreada, señal 2.

Posteriormente se obtuvieron gráficos de i_{pa}/A vs $t^{-1/2}$ (Figura 24) y de i_{pc}/A vs $t^{-1/2}$ (Figura 24 y Figura 25), con el fin de obtener la pendiente y poder aplicar la ecuación de Cottrell para realizar el cálculo de los coeficientes de difusión.

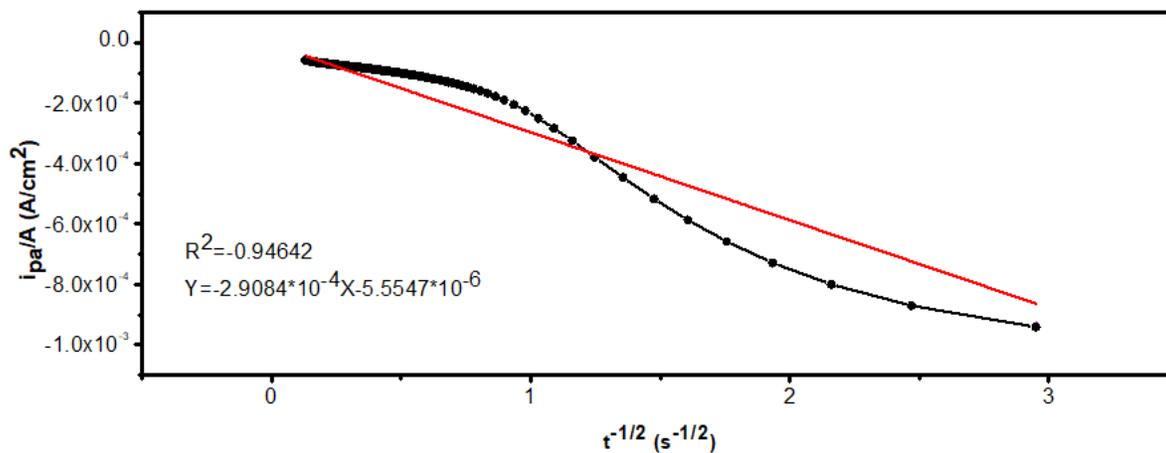


Figura 24. Gráfico de i_{pa}/A vs $t^{-1/2}$ aplicando un potencial en sentido anódico de 0.71 V.

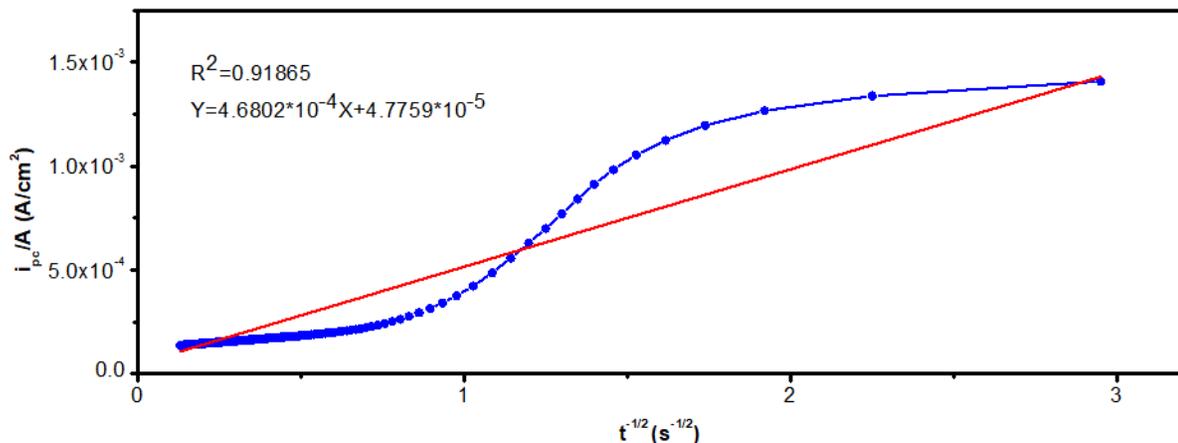


Figura 25. Gráfico de i_{pc}/A vs $t^{-1/2}$ aplicando un potencial en sentido catódico de -0.91 V.

A continuación, se presentan los cálculos para obtener los coeficientes de difusión tanto para la especie oxidada como para la reducida utilizando la ecuación de Cottrell, Ecuación 2:

$$i(t) = id(t) = \frac{nFD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Despejando $D_0^{1/2}$ se obtiene para la especie oxidada:

$$D_0^{1/2} = \frac{m\pi^{1/2}}{nFC_0^*} = \frac{(2.91 \times 10^{-4} C \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2})\pi^{1/2}}{(1)(96500 C \text{ mol}^{-1})(2.74 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3})} = 1.95 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1/2}$$

$$D_0 = (1.95 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1/2})^2 = 3.81 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Y para la especie reducida:

$$D_R^{1/2} = \frac{m\pi^{1/2}}{nFC_0^*} = \frac{(4.68 \times 10^{-4} C \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2})\pi^{1/2}}{(1)(96500 C \text{ mol}^{-1})(2.74 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3})} = 3.13 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1/2}$$

$$D_R = (3.13 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1/2})^2 = 9.84 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Cuadro 13. Coeficientes de difusión por cronoamperometría, señal 1 y 2.

Pico	Coefficiente de difusión (cm ² /s)
Anódico	3.81x10 ⁻¹²
Catódico	9.84x10 ⁻¹²

4.6 Propuesta de mecanismo de reacción.

El mecanismo propuesto para el catión del líquido iónico se muestra en la Figura 26, basado en el trabajo de Haerens y col., 2009.

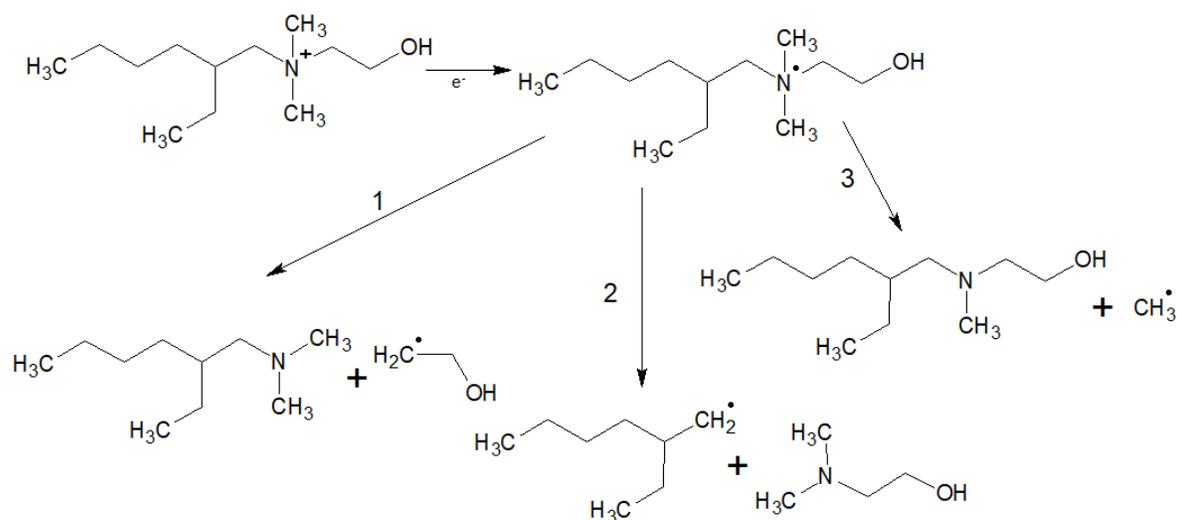


Figura 26. Propuesta de mecanismo de reacción para el catión del líquido iónico usado.

5. DISCUSIÓN.

5.1 Rendimiento y concentración del líquido iónico.

La síntesis del líquido iónico se llevó a cabo según el procedimiento descrito por Ríos-Vera y colaboradores en 2015, sin embargo, en este trabajo el rendimiento fue menor debido a pérdidas durante el proceso de purificación pues debido a la viscosidad del líquido era difícil moverlo de un recipiente a otro sin dejar parte del mismo en las paredes del contenedor previo. También, en las extracciones con agua destilada, se perdió parte de líquido pues se tuvieron que realizar varias para poder pasar la prueba del nitrato de plata.

En cuanto a la parte de la síntesis del catión, podría dejarse más tiempo y con un poco más de temperatura la reacción pues al pasar las 20 horas de reacción aún se notaba que faltaba material por reaccionar.

Dado que para los cálculos de voltamperometría y cronoamperometría se necesitaba el dato de la concentración de la especie y ésta no estaba disuelta en ningún solvente, se calculó la concentración del líquido iónico en sí mismo.

5.2 Espectro de infrarrojo del líquido iónico a base de colinio.

En el espectro de la Figura 7 podemos observar varias señales del líquido iónico. La señal a 3534.48 cm^{-1} es asociada al estiramiento del -OH, las señales a 2965.53 , 2937.14 y 2876.70 cm^{-1} son atribuidas al estiramiento simétrico y asimétrico de -CH₃ y -CH₂-. Desde 1467.59 a 929.44 cm^{-1} se dan vibraciones de deformación y doblamiento de -CH₃ así como tijereteo, balanceo, torsión y deformación del -CH₂-. También se encuentran el doblamiento del -COH y la torsión de -OH aproximadamente en 1467.59 cm^{-1} . De 845.86 a 654.32 cm^{-1} se encuentran los modos de estiramiento del N-C, así como la torsión y doblamiento del N-(CH₃).

La señal de 789.81 cm^{-1} corresponde a la absorción de los $-\text{CF}_3$ y otra señal de este grupo se manifiesta alrededor de 1200 cm^{-1} pero es de baja intensidad y opacada por otras señales.

5.3 Voltamperometría Cíclica.

La técnica de voltamperometría cíclica es propuesta en este estudio para poder caracterizar electroquímicamente el líquido iónico sintetizado a base de colinio y para proponer su mecanismo de reacción. Al aplicar un barrido desde un potencial inicial hasta un potencial de cambio y de regreso al potencial inicial en un determinado tiempo, se obtiene como respuesta un gráfico de la corriente contra el potencial, conocido como voltamperograma cíclico, el cual muestra picos de corriente que corresponden a oxidaciones o reducciones del sistema, dependiendo en qué zona se encuentren.

De los voltamperogramas podemos establecer ciertos criterios que nos pueden ayudar a identificar qué tipo de mecanismo de reacción está ocurriendo en el líquido iónico. Un mecanismo de reacción electroquímico es la secuencia de pasos, donde se lleva a cabo al menos una transferencia de electrones, donde se produce un cambio en las especies involucradas, éstos pasos pueden ser electroquímicos o químicos, así como reversibles o irreversibles, designándose como E_r , E_i , C_r o C_i (Electrochemical reversible, Electrochemical irreversible, Chemical reversible o Chemical irreversible, por sus nombres en inglés). Puede haber mecanismos como E_rC_i (Testa y Reinmuth, 1961), lo que hace referencia a un mecanismo electroquímico reversible-químico irreversible. Según Nicholson y Shain, en 1964, hay siete tipos de mecanismos electroquímicos: transferencia de carga reversible, transferencia de carga irreversible, reacción química que precede a una transferencia de carga reversible, reacción química que precede a una transferencia de carga irreversible, transferencia de carga reversible seguida por una reacción química reversible, transferencia de carga reversible seguida por una reacción química irreversible, reacción catalítica con transferencia de carga reversible y reacción catalítica con transferencia de carga irreversible.

Primero se necesita definir si la reacción que se da en la señal de un pico es reversible, cuasi-reversible o irreversible, para eso, Nicholson y Shain, propusieron ciertos parámetros a tomar en cuenta al momento de definir el tipo de comportamiento de un mecanismo en una reacción en el electrodo. Para un proceso reversible, la función de corriente y el potencial de media onda deberían ser independientes de la velocidad de barrido y los picos anódico y catódico y los potenciales de media onda deberían estar separados por $56/n$ mV donde n es el número de electrones involucrados en la reacción. La relación de corriente de picos, i_{pa}/i_{pc} , debe ser igual a la unidad e independiente de la velocidad de barrido. (Fry, 1989). Dado que en el experimento no se tenía un electrolito de soporte y se mantuvo el líquido iónico estable sin perturbaciones, el efecto de las corrientes de migración y convección no se tomaron en cuenta, sólo la corriente generada por el gradiente de concentración (el único transporte de masa se dio por difusión). El transporte de masa por difusión se da cuando las especies electroactivas se mueven desde el seno del líquido iónico hasta la superficie del electrodo. A medida que la transformación de las especies cerca del electrodo va progresando, en las cercanías de éste, la especie será consumida resultando en un agotamiento de la concentración de dicha especie lo que genera un gradiente de concentración y una nueva cantidad de especie electroactiva debe difundir desde el seno del líquido para favorecer la transformación posterior.

Para el caso del líquido iónico, se tienen 2 pares de señales, principalmente, uno en potenciales menores a 0 V y otro a potenciales mayores a 0 V. Para el segundo par de picos (potenciales positivos) se observa un fenómeno de oxidación en el barrido desde el potencial de circuito abierto hasta 1 V (señal 1) y uno de reducción desde 1 V hasta cerca de -0.5 V (señal 2), avanzando en esta dirección de barrido, la corriente cae de una manera significativa (señal 3), lo que es señal de degradación del medio, no necesariamente de una reacción electroquímica, al retornar desde -1 V hasta el punto inicial del experimento, se tiene una señal más que se atribuye a una reacción química (señal 4). Dado el hecho de que la señal 3 no se toma como una reacción en el electrodo, se calcularon los coeficientes de

difusión para las otras tres señales. Para las señales 1 y 2 se tienen los parámetros de Nicholson en el Cuadro 8 y se puede observar que la relación de las corrientes de pico anódicas y catódicas va aumentando al incrementarse la velocidad de barrido de 10 mV/s a 100 mV/s, la separación entre picos (ΔE_p) es más importante con el aumento de la velocidad de barrido, lo que indica una lenta cinética de transferencia de electrones (es de notar que cuando se varía la velocidad de barrido y la posición de la corriente máxima de un pico ocurre en el mismo potencial, es característico de reacciones en el electrodo que exhiben una rápida transferencia de electrones, proceso reversible), de esto nos podemos dar cuenta que el proceso en esta zona es irreversible y que depende de la velocidad de barrido, Figura 14.

La corriente de pico para un sistema cuasi-reversible, no es proporcional a $v^{1/2}$, excepto cuando los picos están tan ampliamente separados que el sistema es más apropiadamente descrito como irreversible. Para un sistema irreversible (intercambio lento de electrones), comparado con uno reversible, los picos son reducidos en magnitud y ampliamente separados.

Para poder calcular los coeficientes de difusión de los picos 1 y 2, se usó la ecuación de Randles-Sevcik, descrita anteriormente, para esto se grafican las velocidades de barrido para el pico anódico y catódico contra las densidades de corriente, como se ve en las Figuras 15 y 16, se obtiene una ecuación de línea recta cuya pendiente es igual a $(2.69 \times 10^5)n^{3/2}D_o^{1/2}C_o^*$, donde n es el número de electrones transferidos, D_o es el coeficiente de difusión de la especie oxidada en cm^2/s y C_o^* es la concentración de la especie oxidada en mol/cm^3 . El coeficiente de correlación lineal en ambas gráficas no es muy cercano a la unidad, lo que puede deberse a reacciones acopladas en el electrodo o algún fenómeno de adsorción que pudiera estar interviniendo con la medición, para lo cual, aún falta realizar más estudios en el líquido iónico. Con los datos de la ecuación se despejó el coeficiente de difusión, para la señal 1 el resultado fue de $4.14 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ y para la señal 2 de $1.01 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Al ver que las señales 1 y 2 son procesos electroquímicos

irreversibles y que la señal 4 es un proceso químico, igualmente irreversible, se deduce que el mecanismo presente en el líquido iónico es un E_iC_i (electroquímico irreversible-químico irreversible).

En 1968, Arvía y colaboradores determinaron el coeficiente de difusión de el par electroquímico más estudiado hasta la fecha, ferro-/ferricianuro. Con soluciones equimolares de ferro- y ferricianuro de potasio, cloruro de potasio como electrolito soporte a un pH neutro, hicieron varias determinaciones con resultados constantes. A 25 °C, obtuvieron un valor de 6.77×10^{-6} cm²/s para el ferrocianuro y de 5.88×10^{-6} cm²/s para el ferricianuro. Los valores obtenidos para el líquido iónico en el presente trabajo son mucho menores que los reportados para el par ferro-/ferricianuro, debido a que el líquido iónico es muy viscoso y esta propiedad está ligada de manera inversamente proporcional con el coeficiente de difusión.

En la Figura 17, barrido de -1 V a 1 V, se muestra cómo al aumentar la velocidad de barrido las señales se vuelven más pronunciadas, se compara el barrido a 10 mV/s contra el de 100 mV/s, en el primero se observa sólo una señal que es la degradación del medio en potenciales negativos, mientras que en el segundo barrido de 100 mV/s se logran ver las demás señales, esto es debido que a menor velocidad de barrido hay mayor tiempo para que la especie formada pueda reaccionar con otras moléculas (como se explicará más adelante) lo que impide ver una señal de regreso, en cambio, a mayor velocidad, el paso de voltaje es lo suficientemente rápido para que la especie formada tenga la oportunidad de oxidarse o reducirse, según sea el caso. De la misma forma, en la Figura 19, barrido de -2 V a 2 V, se hace la comparación de barridos a diferentes velocidades (10 mV/s, 100 mV/s y 200 mV/s) y se observa el mismo comportamiento que en la Figura 17, a velocidades bajas de barrido no se alcanzan a ver picos en la zona de potenciales positivos, pero cuando la velocidad aumenta, las señales en esa zona se hacen evidentes.

En cuanto a la ventana de potencial para el líquido, como se tienen procesos irreversibles y degradación del medio en un rango de -1 V a 1 V, este valor no es

muy grande (en comparación con otros líquidos iónicos) pues debe ser estable en una región para poder considerarse como una ventana de potencial amplia. Sólo a 10 mV/s se tiene una estabilidad en el líquido (Figura 17) desde -0.25 V hasta 1 V, lo que da una ventana, en esas condiciones, de 1.25 V, a partir de 20 mV/s ya se empiezan a ver señales irreversibles.

5.4 Cronoamperometría.

La cronoamperometría, así como otras técnicas electroquímicas, ha sido usada para estudiar procesos de transferencia de carga en los electrodos de trabajo. La influencia de la aplicación de un potencial sobre la oxidación o reducción del líquido iónico sintetizado a base de colinio fue investigado en un rango de -0.01 V a 0.91 V usando mediciones amperométricas, Figura 22 y Figura 23. Es posible observar el incremento de una transición eléctrica del líquido iónico con el incremento del potencial de 0 V a 0.4 V. El incremento de la corriente hasta llegar a un máximo en un potencial de 0.4 V indican que la parte del líquido iónico a ser oxidada puede sufrir este proceso electroquímico al aplicar ese potencial y su determinación pudiera realizarse a este potencial mediante mediciones amperométricas subsecuentes con el fin de conocer su concentración.

La densidad de corriente estacionaria medida a diferentes potenciales en un tiempo de 60 segundos, muestra una aparente discrepancia entre el potencial al cual la corriente estacionaria más alta se alcanza y el potencial al que el pico voltamperométrico puede ser observado para el caso del proceso de oxidación, sin embargo, ocurre lo contrario para el proceso de reducción donde se tiene un máximo de corriente alrededor de -0.1 V. Lo anterior puede ser explicado por la presencia de intermediarios químicos formados los cuales modifican el valor de la corriente anódica.

Las curvas de tiempo contra densidad de corriente fueron registradas en un rango de potencial de 0.91 V a -0.81 V las cuales se muestran en la Figura 20 y la Figura 21. Este rango de potenciales fue seleccionado en base a los valores de potencial

en donde tiene lugar la aparición de los picos voltamperométricos de oxidación y reducción para el líquido iónico mostrados en la Figura 14.

La Figura 20, muestra las curvas de tiempo contra corriente registradas en sesenta segundos con diferente potencial anódico aplicado. En todos los casos, una curva con una disminución de la corriente faradaica típica en tiempos cortos y una densidad de corriente en tiempos largos puede ser observada. La densidad de corriente disminuyó abruptamente a valores inferiores al 10% del valor original en menos de 20 segundos.

La Figura 21, muestra las curvas de tiempo contra corriente registradas en 60 segundos con diferente potencial catódico aplicado. En este caso es posible observar que las curvas tienen una pequeña disminución de la corriente faradaica típica en tiempos cortos y se mantiene casi en un valor constante para la densidad de corriente en tiempos largos hasta alcanzar el valor mínimo de corriente a los sesenta segundos.

La presencia de valores de densidad de corriente estacionaria es común en la literatura científica. Este comportamiento es típico en aquellos casos para los cuales se tiene una contribución significativa del proceso de difusión en el seno de la solución, que es lo que pudiera estar ocurriendo en el líquido iónico. Inicialmente gran parte de la corriente se empleará en modificar la estructura de la interfase, se trata del proceso de carga de la doble capa. La transferencia de carga de la interfase sin electrones es el proceso más sencillo. En la superficie metálica el exceso de densidad de carga, consecuencia de una desigual distribución de los iones, se hará más positivo por el movimiento de algunos iones hacia la interfase o el de algunos iones negativo al alejarse de la misma. Cuando la corriente ya ha circulado durante algún tiempo, la reacción empieza a desarrollarse a considerable velocidad.

Es posible observar en las curvas cronoamperométricas para el proceso anódico que hay un proceso rápido de oxidación del líquido iónico, sin embargo, en el

proceso de reducción el aumento de corriente es muy débil indicando que si bien ocurre una reducción está genera pequeña cantidad de especie reducida en tiempos muy largos.

Los estudios de cronoamperometría parecen sugerir que las curvas $j-t$, obtenidas para los potenciales correspondientes a los tres picos observados en los procesos de oxidación y reducción del líquido iónico sintetizado a base de colinio, explican la forma general de reacción en el electrodo de platino, la cual es: $E_i C_i$ (electroquímica irreversible-química irreversible).

La ecuación de Cottrell fue derivada basada sobre difusión plana semi-infinita, y asumiendo que el paso de potencial es suficientemente grande así que la concentración superficial de las especies activas es esencialmente cero. Una gráfica de $i(t)$ contra $t^{-1/2}$ debe dar una línea recta de la cual los coeficientes de difusión son obtenidos. Las Figuras 22 y 23 muestran gráficos de corriente de pico contra potencial de los datos colectados en este trabajo. Claramente estas gráficas no son lineales, para lo cual algunas explicaciones posibles pueden ser dadas. La primera explicación es que las condiciones límites usadas para derivar la ecuación de Cottrell no representan precisamente los procesos físicos que ocurren en el electrodo. Esto es particularmente cierto ya que se usa un electrodo de estado sólido en el que la difusión es un proceso interno dentro de cada partícula, en lugar de en la mayor parte del electrolito. También puede deberse a que la estructura cristalina del material activo juega un papel en la determinación de la respuesta cronoamperométrica.

En cuanto a la diferencia en los valores de coeficiente de difusión calculados por cronoamperometría y voltamperometría cíclica, no se sabe con certeza si hay algún tipo de bloqueo en el líquido mientras se lleva a cabo la voltamperometría, lo que podría impedir que las especies estén llegando al electrodo impidiendo su movimiento en el medio y por eso se tienen valores más bajos de coeficiente de difusión que en la cronoemperometría, como una perspectiva de este trabajo se tendrá que analizar por técnicas como cromatografía de líquidos acoplada a

espectrometría de masas para evidenciar qué especies se encuentran en la muestra luego de un determinado número de ciclos.

5.5 Propuesta de mecanismo de reacción.

Para el catión, un proceso de reducción (señal 2) podría ser como el que proponen Haerens y col., 2009, donde usan un líquido iónico a base de colinio más sencillo que el que se usó en el presente trabajo, ellos proponen que un electrón se agrega al nitrógeno, produciendo un radical, a partir del cual se pueden seguir dos vías: 1) que se separe de la molécula la cadena alquílica, produciendo una trimetilamina y un radical etanol o 2) que la molécula se descomponga en dimetilaminoetanol y un radical metil (Figura 27).

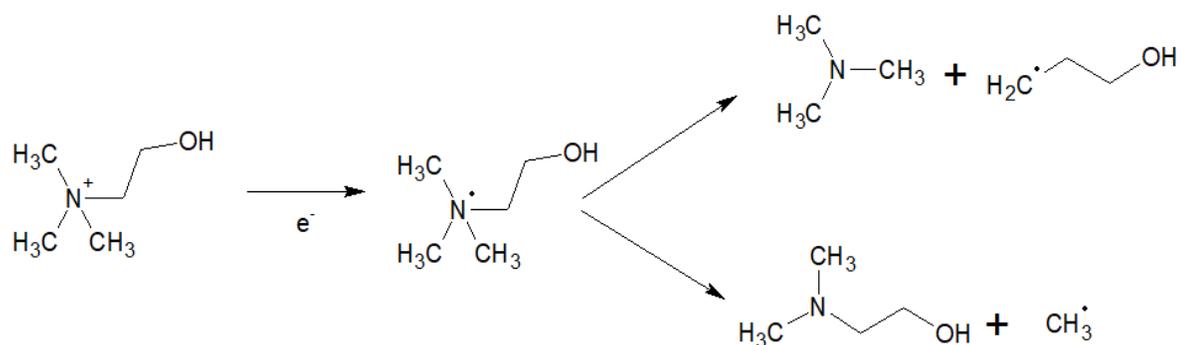


Figura 27. Propuesta de mecanismo por Haerens y col., 2009.

Teniendo como base este mecanismo propuesto, el líquido iónico aquí usado puede pasar por el mismo proceso, sólo que, en lugar de dos posibles vías, se tendrán tres, debido a que el nitrógeno posee tres grupos sustituyentes distintos, pues se tiene una cadena ramificada en vez de un metilo. La propuesta se muestra en la Figura 26.

Según De Vos y col., 2014, otra propuesta de mecanismo se muestra en la Figura 30, en el cual, un electrón atacaría a alguno de los átomos de carbono que se

encuentran alrededor del nitrógeno y, de esta manera, se tendrían tres posibles reacciones.

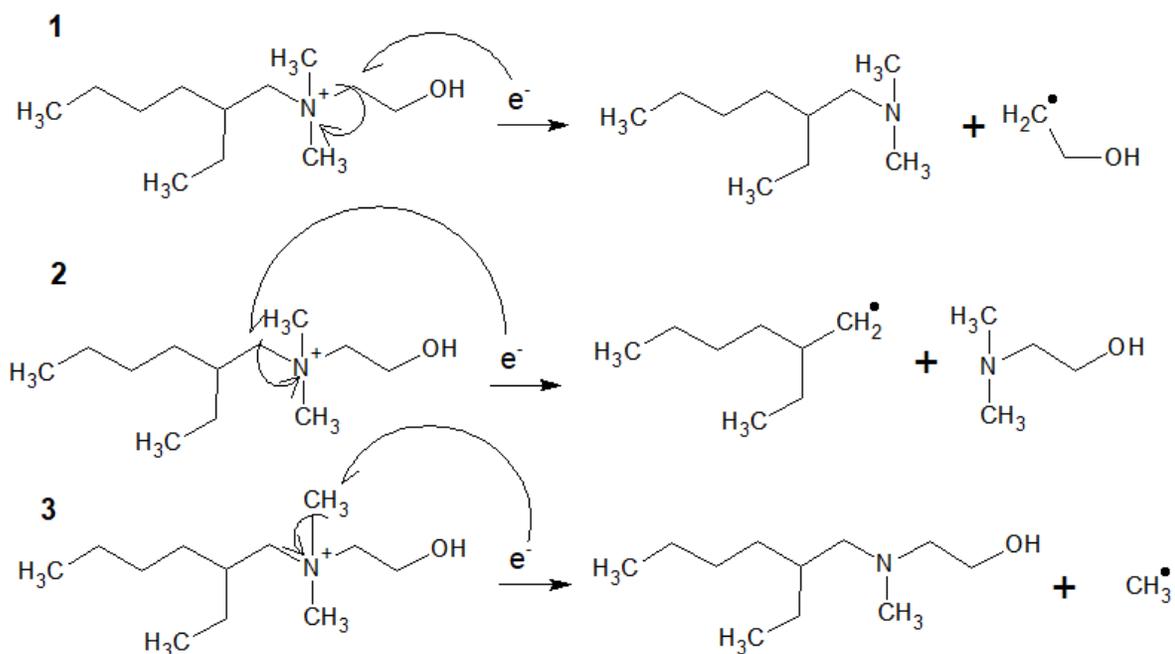


Figura 28. Posibles reacciones de reducción en el catión.

Además de los resultados de la voltamperometría cíclica, al finalizar los experimentos, se percibía un olor un tanto desagradable (característica de las aminas), parecido al pescado, también, en el líquido iónico se notó un ligero cambio de color, adquirió un tono un poco más amarillo. Como una perspectiva del trabajo, se podría hacer lo que Yue y col., hicieron en 2012, después de varios ciclos de voltamperometría, se dirigen los gases catódicos y anódicos a un recipiente con una solución de fenolftaleína y a otro con una solución de nitrato de plata, respectivamente, en el primer caso, que es el análogo del líquido iónico tratado en el presente trabajo, el cambio a color rosado de la fenolftaleína indicaría la presencia de una amina en el gas.

Recordando la estabilidad de los radicales, el radical metilo es el menos estable, seguido del radical primario, secundario y el terciario, Figura 29.

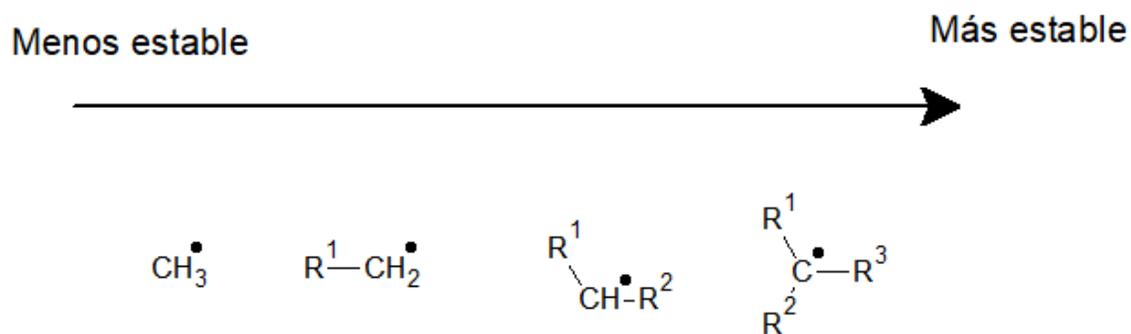


Figura 29. Estabilidad de radicales.

Teniendo en cuenta lo anterior, los pasos más probables para la reducción del catión serían el 1 y el 2, ya que se generan radicales primarios, los cuales son más estables que el radical metilo generado por la tercera opción de reacción, sin embargo, la opción es la más probable a pasar, así, la señal 1 en la Figura 14 puede ser la oxidación del alcohol primario formado en este paso, lo que generaría el aldehído correspondiente.

En los casos 1 y 2, al haber un radical primario, existe la posibilidad de que éste reaccione con otro radical igual y se formen dímeros, lo cual representaría una reacción irreversible, en concordancia con lo observado en los voltamperogramas.

Para la señal 1, que es una oxidación, el proceso se puede dar para uno de los productos de las reacciones 1 o 2 de la Figura 28, en estos casos puede darse una oxidación del alcohol primario, lo que daría un aldehído.

También, en ese mismo trabajo, muestran un mecanismo de degradación para el anión, NTf_2^- , el cual es uno de los aniones más populares en la química de líquidos iónicos. Mediante cálculos iniciales se estudió la estabilidad de este anión en el líquido iónico $[\text{C}_3\text{mpyrrol}][\text{NTf}_2]$. Los cálculos revelaron los procesos de reducción y oxidación más probables para el anión, se muestran en la Figura 30. De la reacción de reducción también encontraron que se puede continuar reduciendo hasta obtener especies como: SO_2^- , CF_3^- y NSO_2^- .

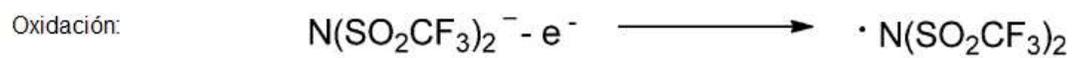
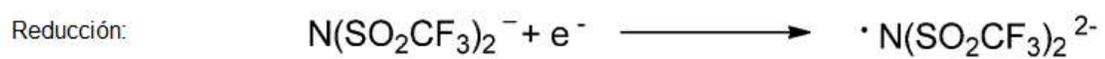


Figura 30. Procesos de reducción y oxidación para el anión $[\text{NTf}_2]^-$, según De Vos y col., 2014.

6. CONCLUSIÓN

Se logró sintetizar el líquido iónico a base colinio N-(2-hidroxietil)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio bis(trifluorometanosulfonil)imida ($[C_{8}ramChol]^+ [NTf_2]^-$), según la metodología descrita (Ríos-Vera y col., 2015) con un rendimiento final de 54.42 %.

Se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja que permitió identificar el líquido iónico $[C_{8}ramChol]^+ [NTf_2]^-$ al asignar las señales obtenidas con las referenciadas en la literatura.

Por medio de estudios voltamperométricos con barridos de potencial desde -1 V hasta 1 V se determinó la ventana de potencial del líquido iónico que fue de 1.25 V a 10 mV/s, sin agitación y a temperatura ambiente, se asignó a las señales encontradas reacciones del catión y se obtuvieron coeficientes de difusión de las especies electroactivas.

Con la técnica de cronoamperometría se hicieron pruebas desde -0.91 V hasta 0.91 V cada 0.1 V por un lapso de 60 segundos y se calcularon también los coeficientes de difusión para compararlos con los obtenidos por voltamperometría cíclica, además, se usó para elucidar el tipo de mecanismo involucrado en el líquido iónico.

Se propuso un mecanismo de reacción para el líquido iónico y se asignaron procesos según éste a las señales en los voltamperogramas.

7. REFERENCIAS.

- Atkins** P, de Paula J. Química Física. 8a. edición. Buenos Aires: Médica Panamericana, **2006**;vol.1:943.
- Bard** A, Faulken L. Electrochemical methods fundamentals and applications. 2a. edición. U.S.A.: Wiley. **2000**;vol.1:158.
- Bhattacharjee** A, Lopes-da-Silva J, Freire M, Coutinho J, Carvalho P. Thermophysical properties of phosphonium-based ionic liquids. Fluid phase equilibria. **2015**;400:1-34.
- Bourbos**, E, Giannopoulou, I, Karantonis, A, Paspaliaris, I, Panias, D. Electrodeposition of rare earth metals from ionic liquids. Rare earths industry. **2016**; 199-207.
- Cho** C, Pham T, Jeon Y, Yun Y. Influence of anions on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum Capricornutum*. Green Chem. **2008**;10:67-72.
- Constantin** V, Adya A, Popescu A. Density, transport properties and electrochemical potential windows for the 2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium chlorides based ionic liquids at several temperatures. Fluid phase equilibria. **2015**;395:58-66.
- De Vos** N, Maton C, Stevens C. Electrochemical stability of ionic liquids: General influences and degradation mechanisms. ChemElectroChem. **2014**;1:1258-1270.
- Dietz**, M. Ionic liquids as extraction solvents: Where do we stand?. Separation science and technology. **2006**;41:10:2047-2063.
- Doherty**, A. Redox-active ionic liquids for energy harvesting and storage applications. Current opinion in Electrochemistry. **2017**:1-5.
- Earle** M, Seddon K. Ionic liquids. Green solvents for the future. Pure Appl. Chem. **2000**;72:1391-1398.
- Fry** A. Synthetic organic electrochemistry. 2a. edición. Canada: Wiley-Interscience publication, **1989**;vol.1:59.
- Gadilohar** B, Shankarling G. Choline based ionic liquids and their applications in organic transformation. Journal of molecular liquids. **2016**;227:234-261.

Haerens K, Matthijs E, Binnemans K, Van der Bruggen B. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues. **2009**;11:1357-1365.

Hapiot P, Lagrost C. Electrochemical reactivity in room temperature ionic liquids. **2008**;108:2238-2264.

Harris, D. Análisis Químico Cuantitativo. 3ª. Edición. Barcelona: Editorial Reverté, **2003**;vol.1:GL6.

Hassan-Ibrahim M, Hayyan M, Ali-Hashim M, Hayyan A, Hadj-Kali M. Physicochemical properties of piperidinium, ammonium, pyrrolidinium and morpholium cations based ionic liquids paired with bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion. Fluid phase equilibria. **2016**;16:1-29.

Holbrey J, Seddon K. Ionic liquids. Clean products and processes. **1999**;1:223-236.

Kokorin, A. Ionic liquids: Theory, Properties, New Approaches. Rijeka: Intech, **2011**. 3.

Lewandowski A, Świdarska-Mocek A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries. An overview of electrochemical studies. Journal of power sources. **2009**;194:601-609.

Liu F, Deng Y, Han X, Hu W, Zhong C. Electrodeposition of metals from ionic liquids. Journal of alloys and compounds. **2015**;1-31.

Mukundan R. *et al.* Chemical sensors 8: Chemical (gas, ion, bio) sensors and analytical systems. 1a. edición. New Jersey: ECS transactions, **2008**;vol.16:222.

Papaiconomou N, Lee J, Salminen J, Stosch M, Prausnitz J. Selective extraction of Copper, Mercury, Silver and Palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids. American Chemical Society. **2007**; A-G.

Radošević K, Železnjak J, Cvjetko M, Radojčić-Redovniković I, Slivac I, Gaurina Srček V. Comparative in vitro study of cholinium-based ionic liquids and deep eutectic solvents toward fish cell line. Ecotoxicology environmental safety. **2016**;131:30-36.

Ríos-Vera, R., Sirieix-Plénet, J., Gaillon, L., Rizzi, C., Ávila-Rodríguez, M., Cote, G., Chagnes, A. Physicochemical properties of novel cholinium ionic liquids for the recovery of silver from nitrate media. RSC Advances. **2015**;5:78268-78277.

Seddom K, Stark A, Torres M. Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure applied Chemistry*. **2000**;72:2275-2287.

Shang D, Liu X, Bai L, Zeng S, Xu Q, Gao H, Zhang X. Ionic liquids in gas separation processing. *Current opinion in green and sustainable chemistry*. **2017**;5:74-81.

Silverstein R, Webster F, Kiemle D. Spectrometric identification of organic compounds. 7a. edición. U.S.A.: John Wiley and sons, inc. **2005**;vol.1:72-126.

Soukup-Hein R, Warnke M, Armstrong D. Ionic liquids in analytical chemistry. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**;2:145-68.

Taheri N, Abdolmaleki A, Fashandi H. Pyridinium-based ionic liquid/water mixture intended for efficient dissolution of cellulose, chitosan and chitin: The pivotal contribution of water. *Carbohydrate polymers*. **2018**;195:413-419.

Testa A, Reinmuth W. Stepwise reactions in chronopotentiometry. *Analytical chemistry*. **1961**;33:1320-1324.

Vasudeva-Rao P, Venkatesan K, Srinivasan T. (2007). Studies on applications of room temperature ionic liquids. *Progress in nuclear energy*. **2007**;20:1-7.

Ventura S, Silva F, Gonçalves A, Pereira J, Gonçalves F, Coutinho J. Ecotoxicity analysis of cholinium-based ionic liquids to *Vibrio fischeri* marine bacteria. *Ecotoxicology environmental safety*. **2014**;102:48-54.

Vekariya R. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of molecular liquids*. **2016**;227:44-60.

Verma C, Ebenso E, Quraishi M. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview. *Journal of molecular liquids*. **2017**;233:1-40.

Wang X, Hao J. Recent advances in ionic liquid-based electrochemical biosensors. *Science China Press*. **2016**;61:1281-1295.

Yue D, Jia Y, Yao Y, Sun J, Jing Y. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea. *Electrochimica acta*. **2012**;65:30-36.

Zaitsau D, Yermalayeu A, Emel'yanenko V, Heintz A, Verevkin A, Schick C, Berdzinski S, Strehmel V. (2013). Structure-property relationships in ILs:

Vaporization enthalpies of pyrrolidinium based ionic liquids. *Journal of molecular liquids*. **2013**;30:1-6.

Zoski C. *Handbook of electrochemistry*. 1a. edición. The Netherlands: Elsevier, **2007**;10.