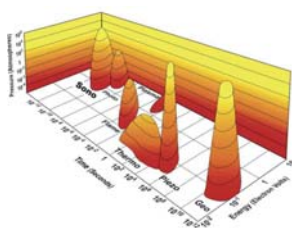


La química verde en la síntesis de nanoestructuras

Pablo Salinas-Estevané^{A,B}, Eduardo M. Sánchez Cervantes^B

^A Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL

^B Laboratorio de Energía Verde, Facultad de Ciencias Químicas, UANL
eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx



RESUMEN

La química verde provee los fundamentos básicos para evitar la contaminación y hacer uso eficiente de la energía. Se ha realizado una revisión básica de solventes alternos o “verdes” (líquidos supercríticos y líquidos iónicos) y el uso de energía ultrasónica en la preparación de nanoestructuras. Así mismo se presenta el uso de diferentes líquidos iónicos en la síntesis, basada en ultrasonido de baja energía, de nanoestructuras de sulfuro de antimonio.

PALABRAS CLAVE

Nanomateriales, química verde, fluidos supercríticos, líquidos iónicos, sonoquímica.

ABSTRACT

Green Chemistry provides the basic elements to avoid the pollution and have efficient use of energy. We present a short review of alternative “green” solvents (supercritical fluids and ionic liquids) and the use of ultrasonic energy in the preparation of nanostructures. Likewise, we present the use of different ionic liquids towards the synthesis, based on low energy irradiation, of antimony sulphide structures.

KEYWORDS

Nanomaterials, green chemistry, supercritical fluids, ionic liquids, sonochemistry.

INTRODUCCIÓN

La química verde consiste en el esfuerzo colectivo para reducir al mínimo, o de ser posible eliminar por completo la contaminación producida en procesos químicos evitando al máximo el desperdicio o uso indiscriminado de materias primas no renovables, así como el empleo de materiales peligrosos o contaminantes en la elaboración de productos químicos “limpios”, que no atenten contra la salud o el ambiente. Los medios que utiliza la química verde se centran en la disminución o eliminación del uso de productos químicos tóxicos y el reciclaje de los desechos producidos por el avance tecnológico, de una manera creativa de tal forma que se consiga un mínimo impacto a los seres humanos y al medio ambiente. Todo lo anterior sin sacrificar el avance científico y tecnológico.

Ahora bien no hay que confundir la química ambiental con la química verde. La diferencia es que la primera tiene como objetivo el saneamiento y remediación de los efectos en el ambiente de los procesos contaminantes, la química verde intenta prevenir la contaminación en su origen. Debido a ello existe cada vez un mayor avance en la aplicación del criterio de prevenir la contaminación antes de que ésta se produzca, en lugar de reprocesar productos para descontaminar, llevando como lema simple que es mejor prevenir que remediar. En 1990 se aprobó el Acta para Prevención de la contaminación en Estados Unidos,¹ lo cual ayudó de manera importante a prevenir la generación de contaminantes a través de medios como los controles de ingeniería, el control de inventarios, la optimización de procesos y el desarrollo de la química verde.

Hoy en día, Paul J. Anastas es considerado el padre de la química verde gracias a su trabajo en este campo. Anastas² define a la química verde como aquella filosofía de trabajo que implica la utilización de herramientas y caminos alternativos que prevengan la contaminación, y en este sentido se refiere tanto al diseño de la estrategia sintética como al tratamiento de los posibles productos secundarios que se devengan de dicha ruta. Para ello, esta filosofía ha seguido unas pautas de actuación basadas en el sentido común y que, aunque complicadas de cumplir en muchos casos, sirven para minimizar los efectos nocivos derivados de la práctica de la química. A continuación se enumeran los principios básicos de la química verde:

1. Es mejor prevenir los residuos que tratarlos o limpiarlos una vez formados.
2. La ruta sintética debe ser diseñada con el objetivo de maximizar la incorporación de los materiales usados en el producto final.
3. La metodología sintética debe procurar generar el número mínimo de sustancias tóxicas para el ser humano y el medio ambiente.
4. Los productos químicos diseñados deben ser eficaces a la par que inocuos.
5. El uso de sustancias auxiliares (disolventes) debe ser evitado si es posible.
6. Los requerimientos energéticos de la ruta sintética también deben ser tenidos en cuenta y minimizados. Las reacciones deben llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión

atmosférica normal cuando sea posible.

7. Las materias primas deben ser renovables cuando sea técnica y económicamente posible.
8. La formación de subproductos debe ser evitada en lo posible.
9. Los reactivos catalíticos (selectivos mejor) serán elegidos sobre los estequiométricos.
10. Los productos químicos deben ser diseñados de modo que al final de su vida útil se descompongan en compuestos inocuos.
11. La metodología analítica debe ser usada para poder controlar los procesos, evitando la formación de sustancias peligrosas.
12. Las sustancias y el estado físico de éstas deben ser elegidas con cuidado de modo que se eviten potenciales situaciones de riesgo, como explosiones o fuegos.

La química, como la ciencia de la materia y de su transformación, desempeña un papel fundamental en este proceso y es el puente entre la física, las ciencias materiales y las ciencias de la vida. Solamente los procesos químicos que han alcanzado (después de la optimización cuidadosa) un máximo en eficacia llevarán productos sostenibles a la producción. Los científicos e ingenieros, que inventan, desarrollan y optimizan tales procesos desempeñan un papel dominante. Su conocimiento, creatividad y anticipación es primordial para llevar reacciones y procesos químicos a la eficacia máxima. La “Química Verde” tiene como misión el promover las tecnologías químicas innovadoras que reduzcan o eliminen el uso o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, fabricación y uso de productos químicos.

La nanociencia sigue en “fase del descubrimiento” donde se están sintetizando nuevos materiales en escala nanométrica. Típicamente, los investigadores se centran en la identificación de nuevas características y usos. Consecuentemente, la preocupación de propiedades indeseables del material se difiere a menudo. Dado el alto potencial de aplicación de los nanomateriales, se debe considerar un diseño de los procesos de producción con un impacto mínimo ambiental. Las condiciones de reacción se pueden ajustar de tal manera que es posible llegar a un producto de manera eficiente y manera benigna al medio ambiente. Las variaciones en los medios de reacción pueden implicar modificaciones

bastante simples como la sustitución del solvente, la reducción de la temperatura y/o presión, o el uso de técnicas avanzadas que proporcionen un entorno propicio para producir productos de alta calidad. A continuación se describen los últimos avances en el uso de solventes alternativos (fluidos supercríticos y líquidos iónicos) y el uso de química ultrasónica hacia la síntesis verde o de bajo impacto ambiental de una variedad de nanoestructuras. Por último se presentan detalles del trabajo realizado por el grupo de investigación en el uso de diversos líquidos iónicos en la síntesis de nanoestructuras de estibnita.

SÍNTESIS SUPERCRÍTICA

Un fluido supercrítico es una sustancia que se encuentra por encima de su temperatura crítica (T_c) y de su presión crítica (P_c). La figura 1 muestra el diagrama de fases unario del CO_2 . En el punto crítico (P_c) se termina el equilibrio líquido-vapor y ambas fases se vuelven indistinguibles. En esta región la densidad del vapor que se ha formado y la densidad del líquido restante es la misma, obteniéndose así lo que se denomina un fluido supercrítico (FSC). Sus propiedades están entre las del vapor y las del líquido, de ahí sus ventajas y posibilidades de aplicación. La utilización de fluidos supercríticos (FSC) en la obtención de nanomateriales, presenta una serie de ventajas, relacionadas con las propiedades de solvatación y de transporte tan interesantes que poseen estos fluidos, y especialmente la posibilidad de modificarlas con

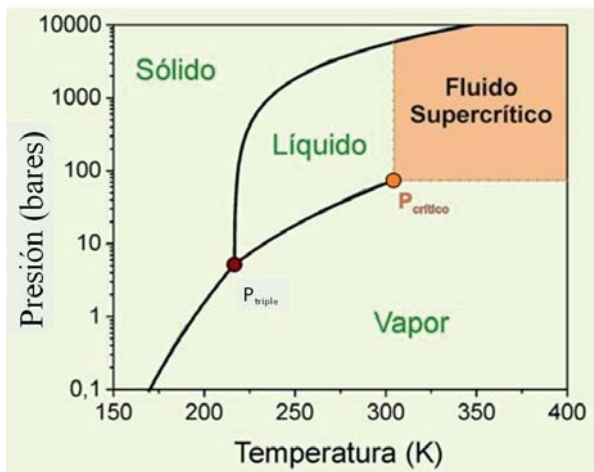


Fig. 1. Diagrama de fases del dióxido de carbono indicando la región supercrítica.³

pequeños cambios en temperatura y/o presión. Estas propiedades, frecuentemente denominadas como un “híbrido entre las de un líquido y las de un gas”, incluyen la capacidad para disolver solutos, miscibilidad con gases permanentes, alta difusividad, baja viscosidad, etc.³ La tabla I muestra las propiedades de los principales FSC utilizados en la síntesis de nanoestructuras donde el CO_2 -sc y el H_2O -sc son los más utilizados por baratos, asequibles, incombustibles e inocuos. Sin embargo, el primero es relativamente más fácil de procesar.

El uso de surfactantes en la preparación de nanopartículas es típico como agentes estructurantes. Sin embargo, son difíciles de remover. El uso del CO_2 supercrítico permite extraer los mismos. Por ejemplo, Nguyen-Phan⁴ logró remover la hexadecilamina de una red mesopórica de cristales de anatasa utilizando una extracción de CO_2 supercrítico del solvente con un tratamiento térmico moderado posterior. Este proceso les permitió evitar la destrucción de la nanoestructura por efecto meramente térmico de eliminación del surfactante. Lucky⁵ reportó la preparación de fibras de TiO_2 de escala nanométrica dopadas con Fe utilizando una ruta clásica sol-gel pero utilizando el CO_2 -sc como solvente obteniendo una mejora en las propiedades fotocatalíticas por una mejor incorporación del agente dopante (Fe) en la estructura de la anatasa. Por otro lado, nanoesferas de TiO_2 fueron obtenidas por sol-gel utilizando CO_2 -sc⁶ eliminando la necesidad de solventes orgánicos. La técnica consistió en la hidrólisis controlada del precursor de titanio.

SÍNTESIS ULTRASÓNICA DE NANOESTRUCTURAS

La sonoquímica se basa fundamentalmente en los efectos químicos producidos por la propagación de

Tabla I. Valores críticos de algunos fluidos supercríticos.

Sustancia	Temperatura crítica/ $^{\circ}\text{C}$	Presión crítica/bar	Densidad crítica/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
CO_2	31.0	73.8	0.469
C_2H_6	32.3	48.8	0.203
NH_3	132.4	113.6	0.235
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	240.8	61.4	0.276
H_2O	374.2	221.2	0.315

ultrasonido en el medio de reacción, proporcionando una activación o desarrollo de las reacciones químicas a través de la energía acústica. La mayoría de estos efectos están directamente relacionados con el fenómeno de la cavitación, donde tiene lugar la nucleación, crecimiento e implosión de burbujas. Esta elevada energía de microentorno proporcionada al medio de reacción mediante ultrasonido, junto al campo eléctrico, generan las mejores condiciones para llevar a cabo procesos que sólo podrán llevarse a cabo en condiciones extremas de presión o temperatura.

El control exacto sobre las reacciones químicas es clave en la síntesis de nanomateriales. La temperatura y presión son ajustables solamente dentro de ciertos límites definidos por la fuente de energía empleada en reacciones. Cada tipo de energía tiene su propio dominio de las condiciones de reacción determinadas por sus parámetros inherentes de la reacción, según lo representado en la figura 2.⁷ Comparado a las fuentes de energía tradicional, la irradiación ultrasónica proporciona condiciones inusuales de reacción (tiempos extremadamente cortos para alcanzar altas temperaturas y presiones en líquidos) que no se pueden observar por otros métodos.

El método de síntesis sonoquímica para la preparación de nanomateriales fue inicialmente aplicado por Suslick⁸ donde reportó la preparación de nanopartículas de hierro por sonificación de $\text{Fe}(\text{CO})_6$ en una solución ácida, obteniéndose Fe amorfo con tamaño de partícula de 10-20 nm. Así mismo, varios coloides metálicos se han preparado

vía sonoquímica; en particular, Grieser *et al.*⁹ realizó un estudio sistemático de la reducción asistida por ultrasonido para revelar el mecanismo y entender el efecto de cada parámetro sobre tamaño y forma de partícula encontrándose una marcada interrelación entre la velocidad de reducción y frecuencia aplicada y por ende se pudo controlar el tamaño de partícula obtenido.

Por otro lado, Han¹⁰ y colaboradores reportaron la irradiación ultrasónica de una solución azucarada de HAuCl_4 obteniendo nanocintas de oro con una anchura de 30-50nm y una longitud de varios micrómetros. Se reportó que la irradiación aplicada aumenta el proceso de crecimiento tipo Ostwald vía la cavitación acústica inducida. De este modo, la 1-D-glucosa actúa como agente estructurante unidimensional.

Una nueva estrategia es la reducción por desplazamiento metálico asistido por ultrasonido introducido por Zeng y col.¹¹ para la síntesis de las nanopartículas de oro y platino. Aquí, los átomos de los elementos nobles son generados por la reducción de sus precursores sobre la superficie de cobre o hierro bajo irradiación ultrasónica.

Un buen número de óxidos metálicos han sido preparados empleando la vía sonoquímica. Sus ventajas sobre métodos convencionales son una distribución dimensional más uniforme, mayor área superficial, tiempos de reacción más rápidos y una mayor pureza de la fase de interés. Como ejemplo de síntesis asistidas con ultrasonido se pueden mencionar las de TiO_2 ,¹² ZnO ,¹³ V_2O_5 ,¹⁴ ZnFe_2O_4 ¹⁵ entre otras. En particular Yu¹² y col. encontraron que los nanopartículas preparadas de TiO_2 por ultrasonido son más fotoactivas que el producto comercial (e.g., Degussa P25). Tal propiedad fue atribuida a la cristalinidad mejorada de la anatasa explicada por un aumento de la velocidad de hidrólisis en presencia de ultrasonido.

Asimismo se ha logrado la síntesis de óxidos cerámicos mesoporosos utilizando la asistencia sonoquímica reduciendo sensiblemente el tiempo de reacción sol-gel a pocas horas. Gedanken y col.¹⁶ reportaron la preparación TiO_2 mesopórica con una estructura tipo gusano. Para ello aplicaron ultrasonido a una solución de etanol/agua con el precursor de titanio y como agentes estructurantes

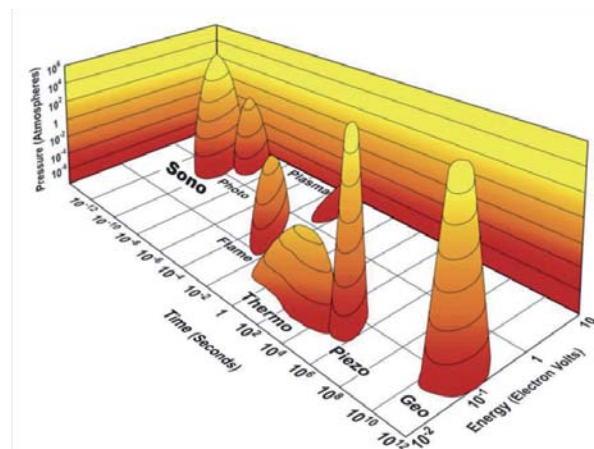


Fig. 2. Rango de energía-tiempo-presión aplicable en el campo de la síntesis química.⁷

emplearon aminas primarias de cadena intermedia. El tiempo de reacción fue disminuido dada la alta temperatura en la interface entre la burbuja colapsada y la solución, lo cual aceleró la hidrólisis y la condensación del isopropóxido de Ti.

LÍQUIDOS IÓNICOS

La gran mayoría de los líquidos que utilizamos comúnmente en nuestra vida cotidiana están hechos de moléculas de carácter polar o no polar. En 1980 la comunidad científica dio a conocer una clase de compuestos iónicos fundidos a temperatura ambiente comúnmente llamados líquidos iónicos (LI). El término líquido iónico se utiliza para describir sales iónicas con puntos de fusión menor a 100 °C. Los LI pueden reemplazar compuestos orgánicos volátiles dado que poseen una presión de vapor despreciable y baja contaminación atmosférica.

Una gran diferencia de los LI con respecto a los líquidos moleculares es que los últimos están constituidos por iones. Los líquidos iónicos han tenido diferentes nomenclaturas entre las que podemos encontrar: líquidos iónicos fundidos a temperatura ambiente (LITA), líquidos iónicos con temperatura de fusión superior a la temperatura ambiente, líquidos iónicos no acuosos, sales fundidas, solventes diseñados.

Algunas de las características que podemos citar en este tipo de compuestos son:

- Poseen propiedades de solvatación y puntos de fusión que pueden ser modificados al combinar diferentes pares de cationes y aniones.
- No son volátiles abriendo así la posibilidad de utilizarlos en sistemas de alto vacío.
- Tienden a solvatar un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas y esto permite llevar a cabo la combinación de reactivos en una sola fase.
- Son compuestos polares no acuosos.
- Se utilizan como catalizadores activos para algunos tipos de reacciones.

La gran mayoría de los líquidos iónicos poseen dos componentes a saber, catión y anión los cuales pueden combinarse de forma tal que pueden ser diseñados para satisfacer una necesidad en particular como la disolución de reactivos en una reacción o quizás para la extracción de un tipo de molécula específica en una

solución. De forma genérica en un líquido iónico uno de los iones es voluminoso y otro de ellos tiene baja simetría, esto tiende a reducir la energía del enrejado cristalino del compuesto y disminuye el punto de fusión de los mismos. En la figura 3 se muestran los cationes más comúnmente utilizados.

Preparación de nanoestructuras usando líquido iónico asistido con ultrasonido

La técnica de irradiación de ultrasonido asistida con líquido iónico es relativamente nueva para preparar nanomateriales. En la tabla II se presenta un resumen de los trabajos encontrados en literatura en función de la nanoestructura encontrada. El tipo de líquidos iónicos empleados se encuentra descrito en la tabla III. Como se puede observar, es posible preparar varios tipos de nanoestructuras de compuestos metálicos, óxidos y sulfuros inorgánicos. Se ha puesto especial énfasis en el ZnO y ZnS por sus propiedades fotocatalíticas y semiconductoras respectivamente. Por otro lado, sulfuros semiconductores como el PbS, el CuS y CdS y la clásica anatasa han sido preparados utilizando esta ruta. En particular, nuestro grupo ha trabajado en la preparación de nanoestructuras de estibnita mediante la irradiación de ultrasonido de baja potencia bajo la asistencia de los líquidos iónicos basados en imidazolio y el grupo de los fosfonios.

En la figura 4 se muestra el análisis de microscopía electrónica de barrido realizado a las muestras de Sb₂S₃ obtenidas por tratamiento ultrasónico utilizando [BMIm]BF₄ con y sin tratamiento térmico (condiciones descritas en ³⁶ y tabla IV).

En las figuras 4a-e encontramos morfologías aproximadamente esféricas y distribuidas uniformemente. El tamaño promedio de las estructuras obtenidas fue de 80 nm. En algunas regiones de

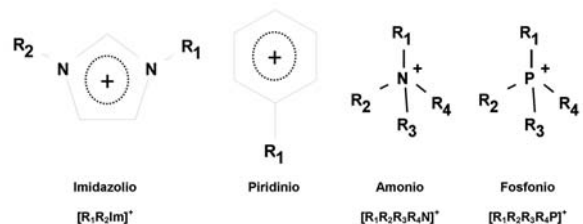


Fig. 3. Cationes más comúnmente utilizados en líquidos iónicos.

ambas muestras es posible encontrar la formación de pequeños aglomerados de aproximadamente 1µm de diámetro, lo que lleva a pensar que estas son termodinámicamente estables dentro de las condiciones de reacción.

Tabla II. Nanoestructuras preparadas con ultrasonido bajo la asistencia de líquidos iónicos.

Líquido iónico	Nanoestructura	Compuesto	Ref	
[MacopMIm]MPS	Partículas	Au	[17]	
[EMIm]Et ₂ SO ₄		SnO ₂	[18]	
		PbS	[19]	
		CuS	[20]	
		CdS	[21]	
[HypMIm]TFSI		np-TiO ₂	[22]	
[BMIm]TFSI		Fe	[23]	
[BMIm]PF ₆		Ag	[24]	
[BMIm]BF ₄		Cristales	ZnS	[25]
			ZnS	[27]
	ZnO		[28]	
	ZnO		[29]	
	Esferas	ZnO	[30]	
[HyeMIm]BF ₄	Dendritas	ZnO	[31]	
[BMIm]Br	Alambres	Pb(OH)Br	[32]	
[HMIm]TFSI	Barras	CuO	[33]	
[BMIm]Cl		ZnO	[34]	
[BMIm]PF ₆		ZnO	MoO ₃	[35]

En la figura 4a' tenemos la formación de aglomeraciones de nanobarras y se observa una distribución uniforme las cuales tienen un diámetro aproximado a 60 nm y varios micrómetros de largo. La difracción de rayos-X muestra señales de la estibnita completamente definida. El incremento en la energía térmica proporcionada al material fue utilizado en crecer en diámetro y el largo de las nanobarras y fortalecer el grado de cristalinidad.

Tabla III. Relación de líquidos iónicos utilizados en la síntesis de nanoestructuras.

Cation		Anión	
Acronimo	Nombre	Acronimo	Nombre
BMIm	1-n-butil-3-metilimidazolio	TFSI	Bis(trifluorometilsulfonil)imida
EMIm	1-etil-3-metilimidazolio	EtSO ₄	Etil sulfato
HMIm	1-hexil-bis-3-metilimidazolio	BF ₄	Tetrafluoroborato
HyeMIm	1-(2-hidroxi-etil)-3-metilimidazolium	PF ₆	Hexafluorofosfato
HypMIm	1-(3-hidroxi-propil)-3-metilimidazolio	MPS	3-Mercapto-1-propanosulfonato
MacopMIm	3-[2,3-bis[(2-mercaptoacetil)-oxi]propil]-1-metilimidazolio	Cl	Cloruro
		Br	bromuro

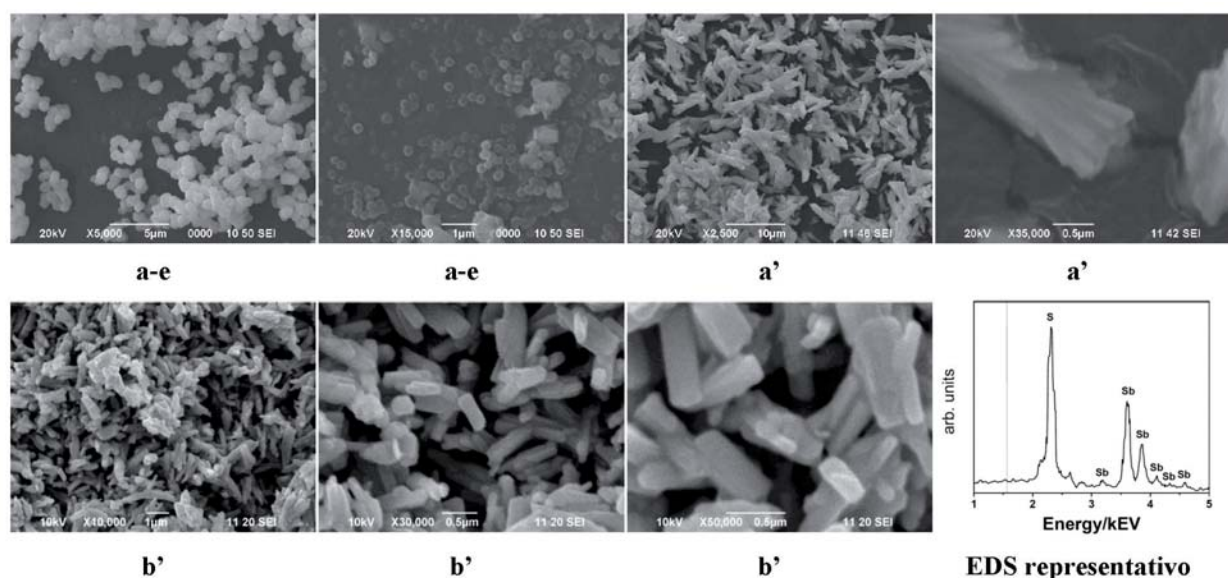


Fig. 4. Análisis de microscopía de barrido electrónico de Sb₂S₃ sintetizado utilizando un líquido iónico basado en imidazolio.

Tabla IV. Condiciones experimentales de síntesis de Sb_2S_3 utilizando $[BMIM][BF_4]$ bajo radiación ultrasónica (70 W, 42 KHz por 24 h) a 60°C.

Muestra	Volumen Etanol Absoluto (mL)	Volumen de Líquido Iónico $[BMIM][BF_4]$ (mL)	Tratamiento Térmico Temperatura (°C), 1h
a	9	1	No
b	8	2	No
c	7	3	No
d	6	4	No
e	5	5	No
a'	6	4	155
b'	6	4	200

Tabla V. Condiciones Experimentales de Síntesis de Sb_2S_3 utilizando $[iB_3HP][BF_4]$ bajo radiación ultrasónica.

Muestra	Volumen de etanol absoluto (mL)	Volumen del LI $[iB_3HP][BF_4]$ (mL)	Temperatura (°C)
M	10	0	60
N	10	0	120
P	6	4	120

En la figura 4b', observamos cambios en la morfología en donde en algunas regiones tenemos la formación de nanoestructuras de forma cilíndrica con un diámetro aproximado entre 70-80 nm y varios micrómetros de largo. Los aglomerados en algunos casos llegan a tener dimensiones mayores de 1µm. La difracción de rayos-X muestra de nuevo la fase de la estibnita. El cambio logrado en la morfología y grado de cristalinidad se debió principalmente al cambio en la energía suministrada al material debido al tratamiento térmico a 200 °C. En la figura 4 se muestra un análisis EDS representativo en donde solamente se aprecian señales correspondientes al Sb y S y se observa además una proporción esperada de 2 a 3 entre la señal del antimonio con respecto a la del azufre.

Así mismo se realizó la síntesis de nanocristales de Sb_2S_3 utilizando ultrasonido asistido pero ahora con un líquido iónico basado en fosfonios alifáticos (en contraste con el clásico imidazolio). El líquido seleccionado fue el tetrafluoroborato de iso-butil-tri-hexil fosfonio ($iB_3HP][BF_4]$)³⁷ y las condiciones de síntesis de nanoestructuras se describen en la tabla V.

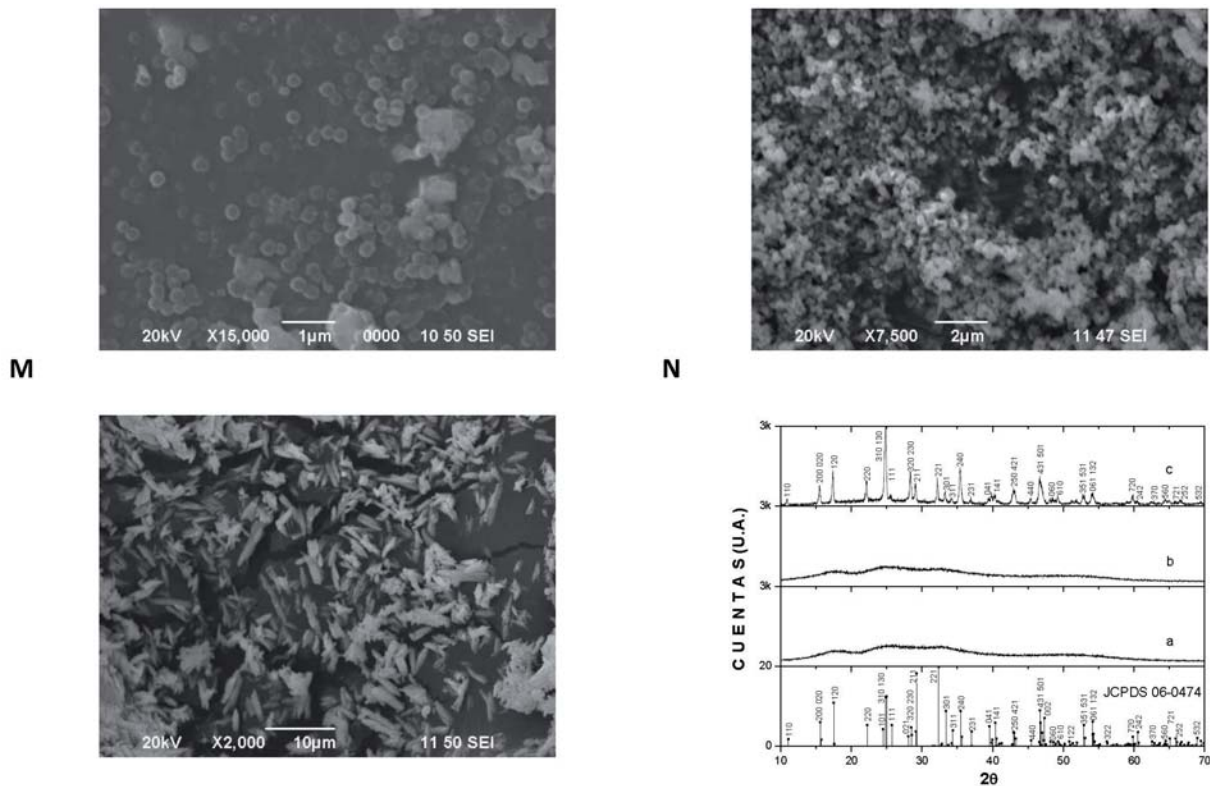


Fig. 5. Análisis de microscopía de barrido electrónico de Sb_2S_3 sintetizado utilizando un líquido iónico basado en fosfonio.

En la figura 5 se muestran los estudios de microscopía electrónica de barrido a las muestras sintetizadas. Para las muestras M y N se tienen morfologías similares las cuales son esféricas y tienden a ser irregulares en algunas regiones, en ambas se observa también la formación de algunos aglomerados, lo cual indica una estabilidad termodinámica mayor entre más pequeño sea el mismo. El diámetro de las esferas es de aproximadamente 100-200 nm. Para las condiciones experimentales de la muestra P se observa un cambio bastante significativo en la morfología donde ahora se tienen nanoestructuras unidimensionales de Sb_2S_3 en forma de barras. Las nanobarras tienen un diámetro aproximado de 60 nm y varios micrómetros de largo.

En algunas de las regiones de la figura 5 se observa la formación de paquetes de lo cual se puede inferir estabilidad de estas estructuras aún a una temperatura (120 °C) bastante moderada. Por DRX (figura 5) tenemos que para las morfologías esféricas o irregulares se observa un grado de cristalinidad bastante reducido tendiendo a ser un material no cristalino. Sin embargo, para el caso del experimento P donde se tienen nanobarras, el grado cristalino es bastante alto, es decir el líquido iónico $[iBH_3P][BF_4]$ acompañado de un moderado tratamiento térmico constituye el elemento primordial para alcanzar un grado cristalino alto y la formación de nanoestructuras unidimensionales.

CONCLUSIONES

La química verde provee los fundamentos básicos para evitar la contaminación innecesaria y el uso eficiente de la energía. En este trabajo se ha presentado la importancia del proceso de síntesis de nanoestructuras al utilizar solventes de bajo impacto ambiental.

Se ha hecho uso de imidazolios para realizar la síntesis de nanoestructuras de Sb_2S_3 que tienen un alto potencial de aplicación en celdas solares. Así mismo, la adición del líquido iónico basado en fosfonio en la síntesis de la estibnita constituye una ruta favorable para la formación de nanoestructuras unidimensionales, la cual ayudó a obtener un alto grado de cristalinidad del Sb_2S_3 aun con un tratamiento térmico a una temperatura de solamente 120 °C. El líquido iónico $[iBH_3P][BF_4]$ constituye pre-plantillas para la formación de nanoestructuras unidimensionales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a los proyectos SEP-CONACyT #151587 y SENER-CONACyT 150111. Además se reconoce el apoyo de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, bajo el programa PAICyT.

REFERENCIAS

1. http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/epa_gc.html. (7 de diciembre del 2011).
2. Anastas, P.T.; Warner, J.C. "Green Chemistry: Theory & Practice", Oxford University Press, Oxford, UK 1998.
3. Atkins P.W. Physical Chemistry, Oxford, University Press, Oxford, UK 1998.
4. T.-D. Nguyen-Phan, H.-D. Pham, S. Kim, E.-S. Oh, E.J. Kim, E.W. Shin Surfactant removal from mesoporous TiO_2 nanocrystals by supercritical CO_2 fluid extraction Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2010) 16(5), 823-828. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2010.05.005>.
5. Lucky, R.A.; Charpentier, P.A. Synthesis of Fe doped TiO_2 nanostructures in supercritical CO_2 : morphology and photocatalytic properties Science of Advanced Material, (2009), 1(2), 167-174. <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2009.1039>.
6. Kellici, S.; Rehman, I.; Darr, J. Controlled growth of titania nanospheres in supercritical carbon dioxide using a novel surfactant stabilised precursor Journal of Materials Chemistry (2006), 16(2), 159-161. DOI: 10.1039/B510857H.
7. Suslick, K. S. The chemical effects of ultrasound" Scientific American (1989), 260(2):80-86. doi:10.1038/scientificamerican0289-80.
8. Grinstaff, M. W.; Cichowlas, A. A.; Choe, S. B.; Suslick, K. S. Effect of cavitation conditions on amorphous metal synthesis Ultrasonics (1992), 30(3), 168-172. [http://dx.doi.org/10.1016/0041-624X\(92\)90068-W](http://dx.doi.org/10.1016/0041-624X(92)90068-W).
9. Anandan, S.; Grieser, F.; Ashokkumar, M. Sonochemical synthesis of Au-Ag core-shell bimetallic nanoparticles Journal of Physical Chemistry C (2008), 112(39), 15102-15105. <http://dx.doi.org/10.1021/jp806960r>.

10. Zhang, J.; Du, J.; Han, B.; Liu, Z.; Jiang, T.; Zhang, Z. Sonochemical formation of single-crystalline gold nanobelts *Angewandte Chemie, International Edition* (2006), 45(7), 1116-1119. DOI: 10.1002/anie.200503762.
11. Wu, C.; Mosher, B.P.; Zeng, T. Rapid synthesis of gold and platinum nanoparticles using metal displacement reduction with sonomechanical assistance *Chemistry of Materials* (2006), 18(13), 2925-2928. <http://dx.doi.org/10.1021/cm052400x>.
12. Zhang, L.; Yu, J.C. A sonochemical approach to hierarchical porous titania spheres with enhanced photocatalytic activity *Chemical Communications* (2003), (16), 2078-2079. DOI: 10.1039/B306013F.
13. Xiong, H.-M.; Shchukin, D.G.; Moehwald, H.; Xu, Y.; Xia, Y.-Y. Sonochemical synthesis of highly luminescent zinc oxide nanoparticles doped with magnesium (II) *Angewandte Chemie, International Edition* (2009), 48(15), 2727-2731. DOI: 10.1002/anie.200805590.
14. Mao, C.-J.; Pan, H.-C.; Wu, X.-C.; Zhu, J.-J.; Chen, H.-Y. Sonochemical route for self-assembled V₂O₅ bundles with spindle-like morphology and their novel application in serum albumin sensing *The Journal of Physical Chemistry B* (2006), 110(30), 14709-14713. <http://dx.doi.org/10.1021/jp061809m>.
15. Sivakumar, M.; Takami, T.; Ikuta, H.; Towata, A.; Yasui, K.; Tuziuti, T.; Kozuka, T.; Bhattacharya, D.; Iida, Y. Fabrication of zinc ferrite nanocrystals by sonochemical emulsification and evaporation: observation of magnetization and its relaxation at low temperature *Journal of Physical Chemistry B* (2006), 110(31), 15234-15243. <http://dx.doi.org/10.1021/jp055024c>.
16. Jacob, D.S.; Bitton, L.; Grinblat, J.; Felner, I.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. Are ionic liquids really a boon for the synthesis of inorganic materials? A general method for the fabrication of nanosized metal fluorides *Chemistry of Materials* (2006), 18(13), 3162-3168. <http://dx.doi.org/10.1021/cm060782g>.
17. Jin, Y.; Wang, P.; Yin, D.; Liu, J.; Qin, L.; Yu, N.; Xie, G.; Li, B. Gold nanoparticles prepared by sonochemical method in thiol-functionalized ionic liquid Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, (2007), 302(1-3): 366-370. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.060>.
18. Taghvaei, V.; Habibi-Yangjeh A.; Behboudnia, M. Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles in aqueous solution of [EMIM][EtSO₄] as a low cost ionic liquid using ultrasonic irradiation *Powder Technology* (2009), 195(1): 63-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2009.05.023>.
19. Behboudnia, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Jafari-Tarzanag, Y.; Khodayari, A. Facile and room temperature preparation and characterization of PbS nanoparticles in aqueous [EMIM][EtSO₄] ionic liquid using ultrasonic irradiation *Bulletin of the Korean Chemical Society*, (2009) 30(1): 53-56. DOI : 10.5012/bkcs.2009.30.1.053.
20. Behboudnia, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Jafari-Tarzanag, Y.; Khodayari, A. Template free preparation and characterization of CuS nanoparticles in aqueous solutions of [EMIM][EtSO₄] as a low cost ionic liquid using ultrasonic irradiation" *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(2):134-139 (2009).
21. Barzegar, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Behboudnia, M. Ultrasonic -assisted preparation and characterization of CdS nanoparticles in the presence of a halide-free and low-cost ionic liquid and photocatalytic activity *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2010), 71(9), 1393-1397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2010.07.004>.
22. Alammari, T.; Birkner, A.; Shekhah, O.; Mudring, A.-V. Sonochemical preparation of TiO₂ nanoparticles in the ionic liquid 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amide *Materials Chemistry and Physics*, (2010) 120(1): 109-113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.10.029>.
23. Lartigue, L.; Pflieger, R.; Nikitenko, S.I.; Guari, Y.; Stievano, L.; Sougrati, M.T.; Larionova, J. Autocatalytic sonolysis of iron pentacarbonyl in room temperature ionic liquid [BuMeIm][Tf₂N] *Physical Chemistry Chemical Physics* (2011), 13(6), 2111-2113. DOI: 10.1039/C0CP01670E.
24. Shin, U.Sang; Hong, H.-K.; Kim, H.-W.; Gong, M.-S. Preparation of silver nanoparticles in

- ultrasonic vibration-induced nanodroplets of isopropyl alcohol in combination with ionic liquids *Bulletin of the Korean Chemical Society* (2011), 32(5), 1583-1586. DOI: 10.5012/bkcs.2011.32.5.1583.
25. Wu, Y.; Hao, X.; Yang, J.; Tian, F.; Jiang, M. Ultrasound-assisted synthesis of nanocrystalline ZnS in the ionic liquid [BMIM]. *Bull. BF₄ Materials Letters*, (2006) 60(21-22): 2764-2766. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.106>
26. Behboudnia, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Jafari-Tarzanag, Y.; Khodayari, A. Preparation and characterization of monodispersed nanocrystalline ZnS in water-rich [EMIM]EtSO₄ ionic liquid using ultrasonic irradiation *Journal of Crystal Growth* (2008), 310(21): 4544-4548. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.104>
27. Barzegar, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Behboudnia, M. Template-free preparation and characterization of nanocrystalline ZnO in aqueous solution of [EMIM][EtSO₄] as a low-cost ionic liquid using ultrasonic irradiation and photocatalytic activity *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2009), 70(10), 1353-1358. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2009.07.025>
28. Goharshadi E.K; Ding Y.; Jorabchi M.N.; Nancarrow P. Ultrasound-assisted green synthesis of nanocrystalline ZnO in the ionic liquid [HMIM][NTf₂] *Ultrasonics Sonochemistry* (2009) 16(1): 120-123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.05.017>
29. Kowsari, E. Sonochemically assisted synthesis and application of hollow spheres, hollow prism, and coralline-like ZnO nanophotocatalyst *Journal of Nanoparticle Research* (2011), 13(8), 3363-3376. DOI: 10.1007/s11051-011-0255-9.
30. Hou, X.; Zhou, F.; Sun, Y.; Liu, W. Ultrasound-assisted synthesis of dendritic ZnO nanostructure in ionic liquid *Materials Letters* (2007), 61(8-9):1789-1792. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.133>
31. Shen, X.F. Combining microwave and ultrasound irradiation for rapid synthesis of nanowires: a case study on Pb(OH)Br *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2009), 84(12): 1811-1817. DOI: 10.1002/jctb.2250
32. Alammar, T.; Birkner, A.; Mudring, A.-V. Ultrasound-assisted synthesis of CuO nanorods in a neat room-temperature ionic liquid *European Journal of Inorganic Chemistry* (2009), 19: 2765-2768. DOI: 10.1002/ejic.200900093
33. Alammar, T.; Mudring, A.V. Facile ultrasound-assisted synthesis of ZnO nanorods in an ionic liquid *Materials Letters* (2009), 63(9-10):732-735. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.12.035>
34. Lin, H.-t.; Li, H.-l.; Chen, X.-Y.; Yang, M.; Q.-I., Y.-X. Sonochemical synthesis and characterization of MoO₃ nanorods in ionic liquids/water systems *Journal of Molecular Catalysis* (2010), 24(2), 99-104.
35. Chen, C.; Li, Q.; Nie, M.; Lin, H.; Li, Y.; Wu, H.; Wang, Y. An efficient room - temperature route to uniform ZnO nanorods with an ionic liquid *Materials Research Bulletin* (2011), 46(6), 888-893. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbul.2011.02.017>.
36. Salinas-Estevane, P.; Sánchez, E.M. Preparation of Sb₂S₃ nanostructures by the ionic liquid assisted sonochemical method *Crystal Growth and Design*, (2010) 10(9): 3917-3924. <http://dx.doi.org/10.1021/cg100365z>
37. Ramirez, R.E.; Torres-González, L.C.; Hernandez, A.; García, A.; Sánchez, E.M. Conductivity and viscosity behavior of asymmetric phosphonium iodides *Journal of Physical Chemistry B* (2010), 114(12): 4271-4275. <http://dx.doi.org/10.1021/jp910706m>