

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE NANOPOLVOS DE COBRE (0) OBTENIDOS POR TÉCNICAS DE MICROONDAS (MW) Y REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SOLVOTERMAL A ALTA PRESIÓN (HP) USANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS (FSC)

A.Guzmán D.<sup>1</sup>; J. Arroyo C.<sup>2</sup>; J. Rengifo M.<sup>3</sup> M. Hurtado S.<sup>4</sup>

## RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de nanopolvos de cobre (0) vía MW y SCF. A partir del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , se obtuvo CuO y luego se sintetizó el precursor formiato de cobre (II) con radiación MW de un horno doméstico al 30% de potencia, por un periodo de 4 a 6 horas. Luego, manteniendo la misma potencia, se cambió el sistema de reflujo por una pera de destilación, donde se obtuvieron los polvos de cobre(0) por descomposición del precursor que se autocataliza a (368 – 436K), condiciones reductoras que permiten la transformación del Cu(II) a Cu(0). Asimismo, se obtuvieron altos volúmenes de nanopolvos de Cu(0), empleando al etanol como FSC, en una atmósfera reductora de  $\text{H}_2$  a una  $T_{\text{max}}$  270°C y una  $P_{\text{max}}$  de 2425 psi en un micro reactor PARR Modelo 4560 (100mL, 200bar, 350°C) aplicando sobre el precursor de cobre. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante UV, FTIR, FRX, DRX.

**Palabras clave:** nanopolvos de cobre, formiato de cobre, microondas, alta presión, fluidos supercríticos

## SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF COPPER (0) NANOPOWDER OBTAINED USING MICROWAVE TECHNIQUES(MW) AND SOLVOTHERMAL HIDRATATION REACTION AT HIGH PRESSURE (HP) USE SUPERCRITICAL FLUIDS (FSC)

## ABSTRACT

This paper describes the synthesis of copper (0) nanopowder via MW and SCF. From  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , CuO was obtained and from this precursor copper Formate (II) was synthesized with MW radiation of a household oven at 30% of power, for a period from 4 to 6 hours. Then, keeping the same power, reflux system is changed by a bulb distillation, where the powders of copper (0) are obtained by decomposition of the precursor which autocatalized at (368-436 °K), this reducing conditions allows the transformation from Cu (II) to Cu (0).

Also high volumes of Cu(0) nanopowder, were obtained using ethanol as SCF, in a reducing atmosphere of  $\text{H}_2$ , at  $T_{\text{max}}$  270° C and at  $P_{\text{max}}$  2425 psi in a microreactor PARR model 4560 (100mL, 200 bars) applied on the copper precursor. The products were characterized by UV, XRD, FTIR, FRX.

**Keywords:** Copper nanopowders, copper formate, microwave (MW), high pressure (HP), supercritical fluids (SCF)

1 Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales D. A. de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM, aldo.guzman@unmsm.edu.pe

2 Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales D.A. de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM, jarroyo16@gmail.com

3 Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM, jr25\_30@hotmail.com

4 Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM, amiguelito88@hotmail.com

## I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la preparación de nanopulvos de Cu (0) ha adquirido gran importancia debido a la gran variedad de usos y aplicaciones. Se usan por ejemplo en tintas conductoras de impresión, como catalizadores en reacciones químicas, en materiales con propiedades bactericidas y fungicidas, por su tamaño micrométrico son útiles para pastas conductoras, entre otras más. Se han empleado numerosos métodos para su obtención, como electrodeposición, reducción química asistida vía microondas, reducción sonoquímica, reducción química vía humedad, entre otros, siempre en la búsqueda de altos rendimientos, alta actividad, baja distribución del tamaño de partícula, alta esfericidad, alta pureza, condiciones de reacción simple, mínimo gasto energético, y con bajo o nulo impacto ambiental por parte de los subproductos que se puedan generar durante el proceso. La síntesis vía solvotermal y vía microondas usando como precursores complejos de formiato de cobre, resulta ser un método prometedor para el cumplimiento de éstas características.

Uno de los métodos de síntesis en el presente trabajo se fundamenta en el uso de la irradiación de microondas como fuente de calentamiento. La radiación electromagnética de las microondas se encuentra en el rango de frecuencias de 300-3000 MHz, y puede ser utilizado con ventaja para calentar muchos materiales dieléctricos<sup>[1]</sup>. La mayoría de los hornos microondas domésticos y la mayoría de los reactores microondas dedicados para síntesis química que están disponibles comercialmente hoy en día, operan a una frecuencia de 2,45 GHz (correspondiente a una longitud de onda de 12,25 cm) con el fin de evitar la interferencia con telecomunicaciones y las frecuencias de telefonía celular<sup>[2]</sup>.

Los efectos de calentamiento de microondas resultan principalmente de la interacción de la componente eléctrica de la microondas con dipolos o partículas cargadas en un material.

La respuesta del sistema a tales campos fluctuantes se describe por la constante dieléctrica compleja como se expresa en la ecuación 1.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \varepsilon'' \quad (1)$$

Esto se puede expresar como la suma de las propiedades y donde representa polarizabilidad de la sustancia en fase en un campo eléctrico externo, y representa la polarizabilidad de fase. Para obtener una mayor comprensión, se puede considerar el caso de líquidos que contienen moléculas dipolares, que es el sistema más común en la cual se llevan las reacciones con las microondas, este depende de la medida en que los dipolos se alinean con el campo, y dependerá también de la frecuencia de la radiación en relación con el tiempo de relajación.

La capacidad de una sustancia específica para convertir energía electromagnética en calor a una frecuencia y temperatura dada se determina por la llamada tangente de pérdida,  $\tan \delta$ . Este factor de pérdida se expresa como el cociente de estas dos propiedades como se expresa en la ecuación 2.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2)$$

Donde  $\varepsilon''$  tiene el significado físico de ser la pérdida dieléctrica, indicativo de la eficiencia con la que la radiación electromagnética se convierte en calor, y  $\varepsilon'$  es la constante dieléctrica que describe la polarizabilidad de las moléculas en el campo eléctrico<sup>[3,4]</sup>.

En general, los disolventes se pueden clasificar de acuerdo al valor de  $\tan \delta$  así: son altamente absorbentes si  $\tan \delta > 0,5$ , absorbentes medios si  $\tan \delta = 0,1-0,5$  y serán pobres absorbentes de las MW si  $\tan \delta < 0,1$ [5].

El ácido fórmico posee valores de  $\tan \delta$  que lo caracteriza como solvente altamente adsorbente de la radiación microondas que le permite transformarla en calor.

**Tabla N.º 1.** Constantes Dieléctricas ( $\xi'$ ),  $\tan \delta$ , y Pérdida Dieléctrica ( $\xi''$ ) de algunos solventes comunes (Medidos a temperatura ambiente y 2450 MHz).

Solvente	$\xi'$	Solvente	$\tan \delta$	Solvente	$\xi''$	Solvente	$\xi'$	Solvente	$\tan \delta$	Solvente	$\xi''$
Agua	80,4	Etilenglicol	1,350	Etilenglicol	49,95	Nitrometano	36,0	Metanol	0,659	1-propanol	15,22
<b>Ácido Fórmico</b>	<b>58,5</b>	Etanol	0,941	<b>Ácido Fórmico</b>	<b>42,23</b>	Nitrobenzono	34,8	Nitrobenzono	0,589	2-propanol	14,62
DMSO	45,0	DMSO	0,825	DMSO	37,12	Metanol	32,6	1-butanol	0,571	Agua	9,889
DMF	37,7	2-propanol	0,799	Etanol	22,86	NMP	32,2	Isobutanol	0,522	1-butanol	9,764
Acetonitrilo	37,5	1-propanol	0,757	Metanol	21,48	Etanol	24,3	2-butanol	0,447	NMP	8,855
Etilenglicol	37,0	<b>Acido Fórmico</b>	<b>0,722</b>	Nitrobenzono	20,49	Acetona	20,7	2-metoxietanol	0,410	Isobutanol	8,248
1-propanol	20,1	o-diclorobenceno	0,280	2-butanol	7,06	2-propanol	18,3	Ácido acético	0,174	DMF	6,070
MEK	18,5	NMP	0,275	2-metoxietanol	6,93	1-butanol	17,1	DMF	0,161	o-diclorobenceno	2,77

Fuente: A. R. von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, 1954.

Por otro lado, la síntesis solvotermal ha sido exitosa en la preparación de sólidos importantes tales como cristales microporosos[6], conductores superionicos [7], en la síntesis de cerámicas de óxidos complejos y fluoruros [8], en materiales magnéticos [9], en fósforos de luminiscencia [10,11], en síntesis de películas delgadas [12], y para la síntesis de moléculas con estructuras helicoidales y quirales[13].

El método solvotermal se basa en el aumento de reactividad de los precursores, mediante un sistema cerrado o abierto en el que el disolvente(es), alcanza temperaturas superiores a la de ebullición. Este proceso puede implicar condiciones sub-supercríticas en condiciones homogéneas o heterogéneas dependiendo de la solubilidad de los precursores en los disolventes a determinadas presiones y temperaturas [14,15].

Un fluido supercrítico (FSC) es aquella sustancia que se encuentra por encima de su temperatura crítica ( $T_c$ ) y presión crítica ( $P_c$ ). La zona de fluido supercrítico de una sustancia pura se señala en el diagrama presión – temperatura (PT), en este diagrama los tres estados de la materia, sólido, líquido y vapor, están separados por líneas continuas; a lo largo de estas líneas dos fases se encuentran en equilibrio y tres estados coexisten en el punto triple, T. La curva de equilibrio líquido-vapor o curva presión de vapor, termina en el punto crítico, con una temperatura  $T_c$ , y una presión  $P_c$ . Por encima de  $T_c$  y  $P_c$  desaparece la línea de

**Tabla N.º 2.** Temperatura, presión y densidad crítica para los compuestos más utilizados como fluidos supercríticos.

Sustancia	$T_c/K$	$P/Mpa$
CO2	304.1	7.4
C2H4	305.3	4.9
N2O	309.6	7.2
NH3	405.4	11.3
C3H12	469.7	3.4
C2H3OH	513.9	6.4
C10H22	617.6	2.2
H2O	647.1	22.1

Fuente: Tenorio S. María. Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-soporte en CO2 supercrítico (Tesis Doctoral). Madrid

**Tabla N.º3.** Propiedades físicas de gases, fluidos supercríticos y líquidos.

Propiedades físicas	Gases	Fluidos supercríticos	Líquidos
Densidad ( $kg\ m^{-3}$ )	(6-20) $\times 10^{-3}$	2-9	6-16
Coef. Difusión ( $cm^2\ s^{-1}$ )	0.1-0.4	(02-0.7) $\times 10^{-3}$	(0.2-2.0) $\times 10^{-5}$
Viscosidad ( $10^{-3}\ Pa\ s$ )	(1-3) $\times 10^{-2}$	(1-9) $\times 10^{-2}$	0.2-0.3

Fuente: Tenorio S. María. Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-soporte en CO2 supercrítico (Tesis Doctoral). Madrid.

coexistencia líquido-vapor (L-V) las fases se hacen indistinguibles y se alcanza la región supercrítica.

A temperaturas y presiones por encima de  $T_c$  y  $P_c$ , en la región supercrítica de la sustancia, las isothermas presentan una pendiente muy pronunciada, es decir el volumen del fluido cambia muy poco con grandes cambios en la presión. En las proximidades del punto crítico, pequeños cambios en la temperatura y presión causan enormes cambios en el volumen, el cual es uno de los factores de mayor importancia en muchas de sus aplicaciones. La isoterma crítica exhibe un punto de inflexión en el punto crítico que cumple la siguiente condición matemática expresada en la ecuación 3 [16].

$$\tan \delta \left( \frac{\delta P}{\delta V} \right)_T = \left( \frac{\delta^2 P}{\delta V^2} \right) = 0 \quad (8)$$

Los FSC son interesantes ya que poseen propiedades intermedias entre los líquidos y los gases. Sus propiedades de transporte son cercanas a las de los gases: baja viscosidad, elevada difusión y muy baja tensión superficial, y su poder de solvatación es muy similar al de los líquidos. Además, de su elevada compresibilidad permite manipular y modificar su densidad, poder de solvatación asemejándolos bien a los líquidos o bien a los gases dependiendo de la aplicación en la que se vayan a utilizar[17]. En el caso de fluidos puros, puede identificarse de modo preciso la región supercrítica y conocer sus propiedades. El punto crítico de una mezcla multicomponente, varía con la composición. Como ejemplo, en la Figura 3 se muestra el diagrama P-T para el sistema dióxido de carbono-benceno. Los puntos críticos de compuestos puros o de mezclas, y la solubilidad de compuestos inorgánicos u orgánicos en un fluido supercrítico pueden determinarse experimentalmente. Por otra parte, la predicción termodinámica de los diagramas de fases en fluido supercríticos no resulta sencilla y requiere el empleo de ecuaciones de estado como las de Redlich-Kwong o Peng-Robinson, aplicables a mezclas multicomponentes, siempre que

se utilicen reglas de mezcla y parámetros de interacción adecuados [18].

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento para la preparación de CuO. Se hicieron dos síntesis para la obtención de óxido de cobre. En una primera síntesis se pesó 5,000g (0,0200mol) de  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , para disolverlo en 20mL de solución caliente de NaOH 6N. Se filtra la solución y se lava el precipitado con pequeñas porciones de NaOH 6N y  $\text{H}_2\text{O}$  destilada hasta obtener un pH neutro (pH=7), se roció luego con un poco de etanol y se llevó a la estufa a 200° C por dos horas. La otra síntesis se hizo de manera similar.

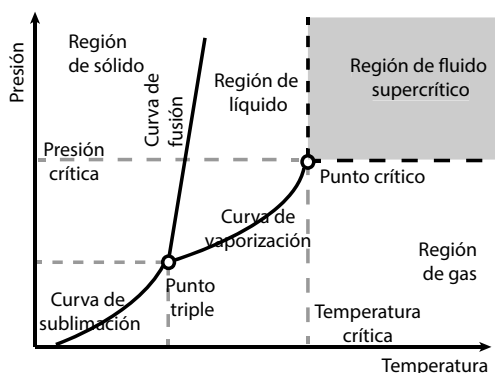


Figura N.º 1. Tenorio S. María. Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-soporte en  $\text{CO}_2$  supercrítico (Tesis Doctoral). Madrid

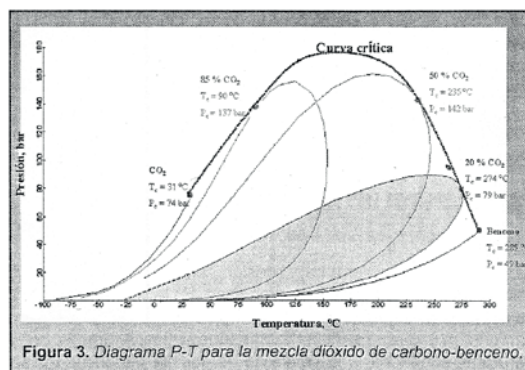


Figura N.º 2. Eldik Rudi, Klamer Frank y Wurche Frank. High Pressure Chemistry. Weinheim (Republica federal de Alemania 2002)

### Procedimiento para la preparación del complejo de formiato de cobre

Se pesa 1,2243 g (0,0154 moles) de CuO sintetizado y se adiciona 50 mL (1,2985 mo-

les) de ácido fórmico. Estos componentes se agregaron a un balón de ebullición de 250 mL PYREX y se llevó al horno microondas modificado controlando la mezcla de reacción con agitación magnética constante; una vez instalado el balón en el microondas, se sometió a irradiación MW por un tiempo de 180 minutos totales a una potencia de 40% que corresponde a 72 minutos efectivo de irradiación microondas. Trascurrido el tiempo de reacción, se observó la formación de un precipitado azul intenso característico del formiato de cobre.

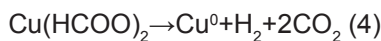
### Procedimiento para la obtención de los polvos de cobre

Para la reducción por descomposición térmica vía microondas del precursor complejo de formiato de cobre se acopló al sistema de microondas un equipo de destilación con cabeza de destilación y condensador tipo rosario para separar el exceso de mezcla solvente y favorecer la descomposición del complejo y simultánea reducción del Cu(2+) a Cu (0) en las paredes del balón bajo las mismas condiciones de irradiación MW. Para la obtención de polvos de cobre vía solvotermal, se extrajo 15 mL de solución en exceso para dejar en el balón unos 36 mL de solución, a este volumen se le agregó 25 mL de etanol, seguidamente, se trasvasó la solución al reactor PARR de alta presión. Las condiciones en que se llevó la reacción son: una temperatura máxima de 270°C y una presión máxima de 2425 psi. Al inicio el calentamiento fue lento hasta los 100°C, y luego se incrementó hasta que se alcanzó la temperatura y presión máxima. Todo el proceso se realizó en un periodo de 6h y bajo estas condiciones se lograron obtener altos volúmenes de polvos de cobre dispersos en un medio ácido, que a su vez favorece su estabilidad.

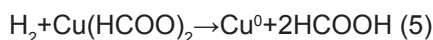
### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los precursores complejos de formiato de cobre al ser sometidos a moderadas temperaturas se descomponen fácilmente generando una atmósfera autoreductora para

reducir los iones Cu (2+) a Cu (0). Cuando el precursor es irradiado vía MW, estos compuestos volátiles se adhieren a la superficie del balón y por el calor generado con las MW se produce su descomposición sin oxígeno. La temperatura para llevar a cabo este proceso se determinó en 413 °K (140 °C) y el proceso es exotérmico. Entonces, se propone que la reacción de descomposición del formiato de cobre vía microonda ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación:



En resumen, este es un caso particular debido a que con otros carboxilatos no se logra obtener esta atmósfera reductora para producir los polvos de cobre. Por la vía MW no se usan agentes reductores, para los otros precursores la adición de algún agente reductor sería necesaria. En el método solvotermal, también se lleva a cabo la descomposición del formiato de cobre pero a condiciones supercríticas, en una atmósfera reductora lo que favorece el proceso de reducción química, siendo esta vía factible para otros carboxilatos de cobre. En el método solvotermal, la composición de los disolventes siempre tiene que haber un exceso de ácido fórmico, no pueden estar en la misma cantidad equimolar, puesto que si se agregara una cantidad equimolar estos dos pueden reaccionar y dar solamente ésteres, un exceso de ácido fórmico permite mantener el medio ácido, otorgando mayor estabilidad de los polvos de cobre formados, evitando la oxidación, la suspensión formada se añade al reactor. El reactor tiene que estar protegido contra la corrosión para ello se recomienda utilizó un vaso de teflón, este puede resistir la temperatura alta, presión y el medio ácido en el que se trabaja. Cuando la solución alcanza el estado supercrítico, se incrementa el poder de disolución, es decir, se incrementa el transporte de masa; por medio de la densificación se logra nuevas fases estables, y con la temperatura se logra la activación de los intermediarios inestables que se estabilizan por la presión. El gas H<sub>2</sub> en el reactor actúa como agente reductor formando Cu (0) y este agente luego se oxida.



### Caracterización de precursor formiato de cobre:

Para la caracterización estructural del formiato de cobre se utilizó la técnica espectroscópica FTIR-ATR usando un espectrofotómetro Shimadzu, en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Entre 1550-1650  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda característica de las vibraciones de estiramiento asimétrico del grupo carboxilato C=O. También se observa la otra banda alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento de este mismo grupo. El espectro FTIR se observa en la figura N.º 3.

En la figura N.º 4 se muestra el difractograma de Rayos X (DRX) para el complejo de formiato de cobre, en él se puede observar los picos característicos del formiato de cobre, y se compara con los patrones estándares obtenidos de una base de datos (PDF: 32-332) para la verificación de las estructuras cristalinas. Cristaliza en el sistema ortorrómbico con parámetros de celda  $a=14,195$ ;  $b=8,941$ ;  $c=6,229$ . Los picos principales corresponden a valores de  $2[\theta] = 12,461$ ;  $15,928$ ;  $18,438$ ;  $19,847$ ;  $25,071$ ;  $25,362$  y  $27,010$  grados, lo que corresponde a (200), (210), (111), (020), (400), (311), (410) planos cristalinos, respectivamente.

### Caracterización de los nanopulvos de cobre:

En la Figura N.º 5 se muestra el Difractograma de Rayos X (DRX) para las nanopartículas sintetizadas, teniendo cada máximo de difracción el correspondiente al plano cristalino específico que se designa para cada especie y si se compara con los patrones estándar para la verificación de las estructuras cristalinas, ello confirmó la síntesis exitosa de la cara cúbica centrada (FCC) estructurada cúbica Cu(0). El espectro de Difracción de Rayos X de las nanopartículas de cobre evidencia dos máximos intensos de sus tres señales en el patrón de difracción característicos para el cobre (0) de  $2[\theta] = 43,37$ ,  $50,53$  y  $74,12$  grados, lo que

corresponde a (111), (200) y (220) planos cristalinos, respectivamente. Esto confirma la formación de nanopartículas de cobre de estructura cúbica de cara centrada (FCC, sistema cúbico, grupo espacial Fm-3m, N.º 225,  $a=3,6150 \text{ \AA}$ ,  $D= 8,950$ ).

También se caracterizó la muestra mediante un equipo de Fluorescencia de Rayos X, para poder determinar las impurezas que se encontraban en el material sintetizado, encontrando la presencia de Fe. En la Fig. N.º 6, se observa el espectro de Fluorescencia de Rayos X.

## CONCLUSIONES

En las condiciones dadas en el experimento, la descomposición del ácido fórmico puede suministrar cantidades de CO e  $\text{H}_2$  a la muestra, logrando generar un medio reductor para la formación de los polvos de Cu(0).

La obtención de polvos metálicos de cobre por vía microondas, sólo se da por descomposición térmica del formiato de cobre, mas no de otro carboxilato de cobre.

Los polvos de Cu(0) se obtienen en altos volúmenes mediante la vía solvotermal, dado que se ve favorecida por las condiciones supercríticas del solvente.

En las condiciones trabajadas se logró obtener los nanopulvos de cobre (0) estables en un medio ácido.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo que vienen recibiendo para el desarrollo de las investigaciones que están siendo financiadas con los fondos del Ministerio de la Producción a través del Proyecto 135-FINCyT-IB-13.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S.M. Bradshaw, E.J. van Wyk, and J.B. de Swardt. Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated

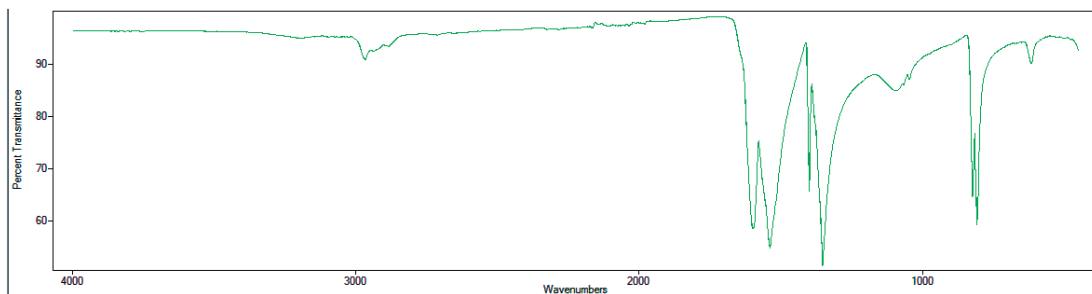


Figura N.º 3. Diagrama IR del complejo formiato de cobre

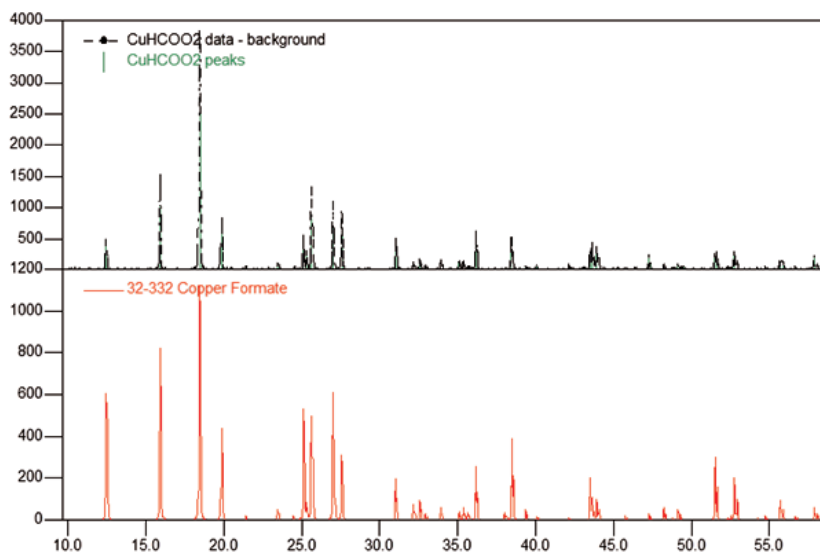


Figura N.º 4. Difractograma de Difracción de Rayos X (DRX) del precursor formiato de Cobre

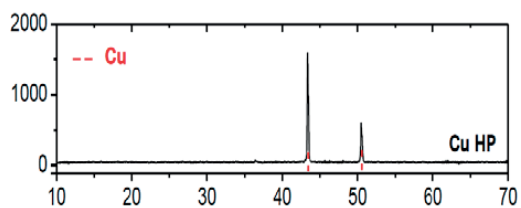


Figura N.º 5. Difractograma de Difracción de Rayos X (DRX) de los polvos de cobre obtenidos.

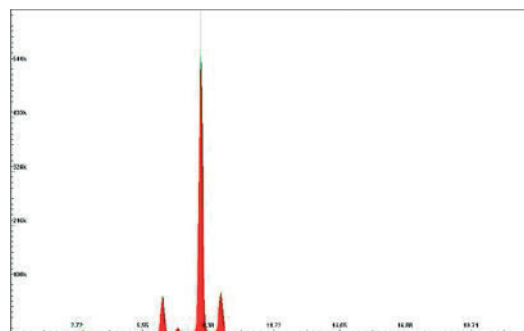


Figura N.º 6. Diagrama de Fluorescencia de Rayos X (FRX) de los polvos de cobre obtenidos.

- carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. 1998. 201-212.
- [2] M. N\_chter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem*. 2004, 6, 128–141.
- [3] A. R. von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, 1954.
- [4] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 213–223.[5] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 1991, 20, 1–47.
- [6] Xiao-Min Liu, Lin-HuaXie, Jian-Bin Lin, Rui-Biao Lin, Jie-Peng Zhang\* and Xiao-Ming Chen. Flexible porous coordination polymers constructed from 1,2-bis(4-pyridyl)hydrazine via solvothermal in situ reduction of 4,4'-azopyridine. *Dalton Trans.* 2011; 40: 8549–8554.
- [7] Yong Cui, Gang Chen, Jin Ren, Mingwang Shao, Yi Xie, and YitaiQian. Solvothermal syntheses of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Se crystals with novel morphologies. *Journal of Solid State Chemistry* 2003; 172: 17–21.
- [8] ZuoliHe, WenxiuQue, Jing Chen, Xingtian Yin, Yucheng He, and JiangboRen. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Nitrogen-Fluorine Codoped TiO<sub>2</sub> Nanobelts Prepared by Solvothermal Synthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4 (12): 6816–6826.
- [9] Li Yijing, Zhu Hao, Hou Chen, Jiang Yu, Li Yanfeng. Hydrothermal y Solvothermal Synthesis of Nanoscale. *Magnetic Materials Progress in Chemistry*.2013; 25 (0203) : 276-287.
- [10] Chung JW, Yang HK, Moon BK, Choi BC, Jeong JH, Kim JH. Luminescence characteristics of Pr<sup>3+</sup> ion doped CaTiO<sub>3</sub> nanopowder phosphors synthesized by solvothermal method. *J Nanosci Nanotechnol*.2011; 11(7):608-737.
- [11] Jun Yang, ZeweiQuan, Deyan Kong, Xiaoming Liu, and Jun Lin. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> Microspheres: Solvothermal Synthesis and Luminescence Properties. *Crystal Growth & Design*. 2007; 7 (4): 730–735.
- [12] Qing Li,, Yi Ding, Fanqing Li, Bo Xie, YitaiQian, Solvothermal deposition of vaterite thin film on glass substrate. *Thin Solid Films*. 2002; 414(2): 180–183.
- [13] [36] S.M. Bradshaw, E.J. van Wyk\*, and J.B. de Swardt. Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. 1998. 201-212.
- [14] G Demazeau. Solvothermal processes: new trends in Materials Chemistry. *Journal of Physics: Conference Series* 121 (2008)
- [15] Wentorf R. H. *Chemical Engineering* 1961; 16: 177.
- [16] Tenorio S. María. Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-soporte en CO<sub>2</sub> supercrítico (Tesis Doctoral). Madrid. Universidad Complutense de Madrid (2013), pag. 8-10.
- [17] Síntesis de materiales en fluidos supercríticos: nanopartículas, películas metálicas y Nanoestructuras. Albertina Cabañas. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, ISSN 1575-3417, N.º. 1, 2005, págs. 11-18.
- [18] Eldik Rudi, Klarner Frank y Wurche Frank. *High Pressure Chemistry*. Weinheim (Berlin 2002). ISBN 3-527-30404-5, pág. 384-387.



