



“MEDIOS ALTERNATIVOS PARA PROCESOS ELECTROQUÍMICOS: SALES FUNDIDAS, LÍQUIDOS IÓNICOS Y DES (DEEP EUTECTICS SOLVENTS)”

E. Barrado, J.A. Rodríguez, Y. Castrillejo
 Universidad de Valladolid
 España


XXX Congreso Nacional de Química Analítica. AMQA. León, Guanajuato. MÉXICO.

UVA

ELECTROQUÍMICA

ESTUDIA LA TRANSFORMACIÓN ENTRE LA ENERGÍA ELÉCTRICA Y LA ENERGÍA QUÍMICA.

ELECTRÓLISIS / Consumo de Energía



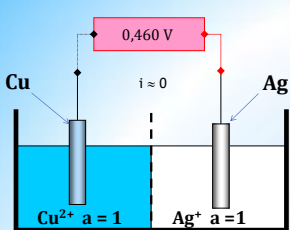
Generación de Energía / BATERÍAS ELECTROQUÍMICAS

Objetivo de la Electroquímica:

- Ocurren **PROCESOS DE ÓXIDO-REDUCCIÓN CUANDO SE LES SUMINISTRA TRABAJO ELÉCTRICO ÚTIL (ELECTRÓLISIS)**.
- Capaces de **ENTREGAR TRABAJO ELÉCTRICO ÚTIL a partir de REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN (CELAS GALVÁNICAS)**.

XXX Congreso Nacional de Química Analítica.

Célula



$i \approx 0$

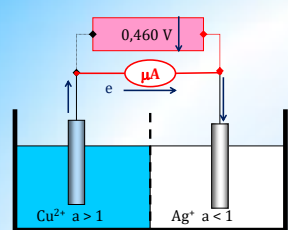
$\text{Cu}^{2+} a = 1$ $\text{Ag}^+ a = 1$

$\text{Ag}^+ + 1 e \rightarrow \text{Ag}^0 (s) \quad E^0 = 0,800$

$\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cu}^0 (s) \quad E^1 = 0,340$

$\Delta E = 0,800 - 0,340 = 0,460 \text{ V}$

Célula



μA

$\text{Cu}^{2+} a > 1$ $\text{Ag}^+ a < 1$


Ánodo: $\text{Cu}^0 (s) - 2 e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

Cátodo: $\text{Ag}^+ + 1 e \rightarrow \text{Ag}^0 (s)$

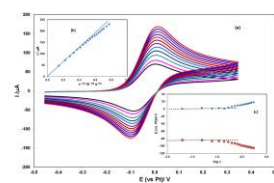
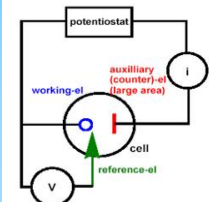
Proceso global espontáneo: $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} (s) \rightarrow 2 \text{Ag} (s) + \text{Cu}^{2+}$

En las células galvánicas: $E_{\text{cat}} > E_{\text{an}} \quad \Delta G < 0$

Sistema potencioestático

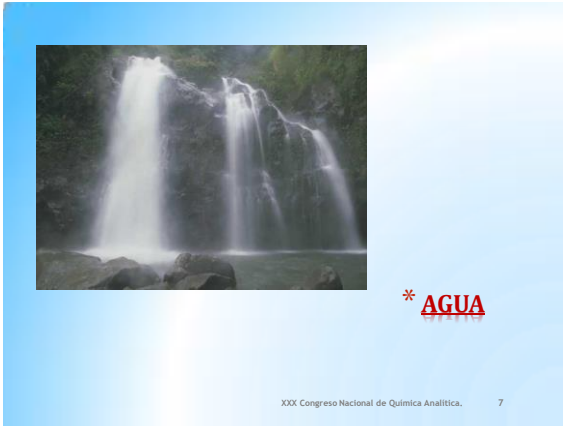


$\text{Cu}^{2+} + 1 e \leftrightarrow \text{Cu}^+$

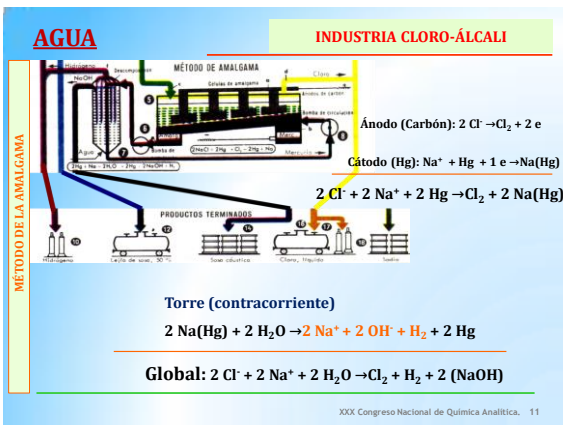
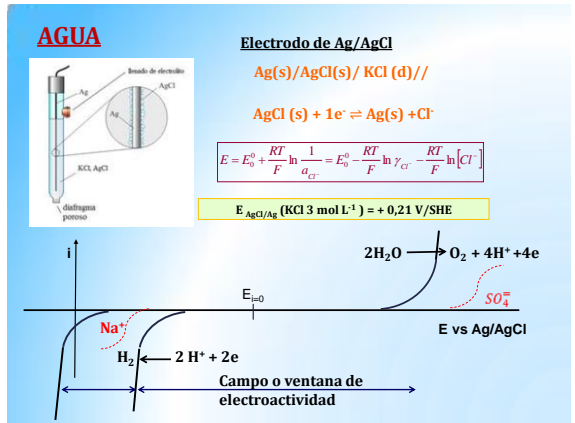
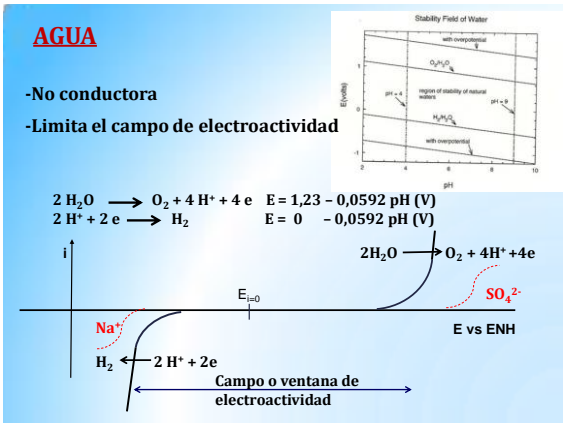
FACTORES QUE AFECTAN PROCESOS ELECTRÓDICOS

- El sistema Disolvente-Electrolito Soporte (SSE)
 - Influye en los fenómenos de transferencia de masa
 - Fenómenos de doble capa
 - Campo de electroactividad
- Naturaleza del sustrato
 - Correlación entre la estructura de la especie electroactiva y su potencial de oxidación o reducción
- Naturaleza del material del electrodo (inerte o reactivo)
 - Sobretensiones de gases (hidrógeno, oxígeno, etc.)
 - Campo de electroactividad
- Temperatura
 - Aumenta el coeficiente de difusión
 - Disminuye la viscosidad del medio
 - Afecta a la sobretensión del hidrógeno



*** AGUA**

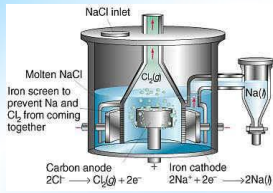
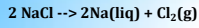
Propiedad	EFECTO Y SIGNIFICADO
✓ Excelente disolvente	Compuestos inorgánicos, orgánicos y biológicos
✓ Mayor CONSTANTE DIELECTRICA que cualquier otro líquido	Alta solubilidad e ionización de sustancias iónicas
✓ Mayor TENSION SUPERFICIAL que cualquier otro líquido	Control factores fisiológicos y de superficie
✓ Transparente al UV-V	Incolora
✓ Máxima densidad a 4°C	El hielo flota
✓ Mayor CALOR DE EVAPORACIÓN que cualquier otro material	Fenómenos de transporte de calor
✓ Mayor CALOR LATENTE DE FUSIÓN que cualquier otro líquido (excepto NH ₃)	Estabilización de la temperatura y punto de fusión del agua
✓ Mayor CAPACIDAD CALÓRICA que cualquier otro líquido (excepto NH ₃)	Estabilización de temperaturas de organismos y regiones geográficas



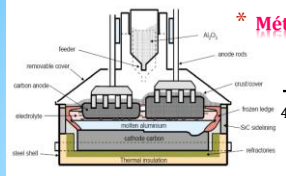
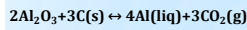
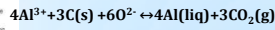
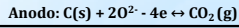
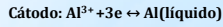
SALES FUNDIDAS

*** Celda de Down**

NaCl 40%
CaCl₂ 60% } 600 °C

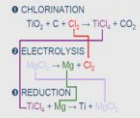


*** Método Bayer (Hall-Herault)**



SALES FUNDIDAS

Titanium production. Kroll process

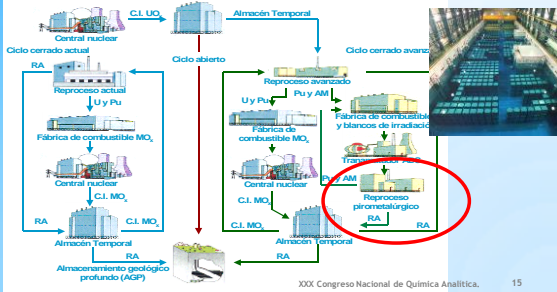


William Kroll (1866-1971)



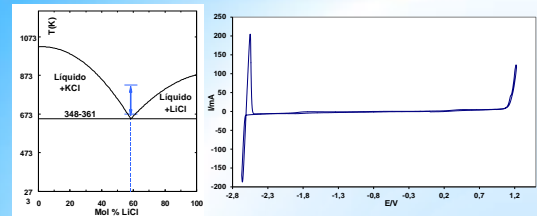
SALES FUNDIDAS

Objetivo: Lograr la máxima reducción de la radiotoxicidad de los residuos nucleares de alta radioactividad



SALES FUNDIDAS

LiCl-KCl



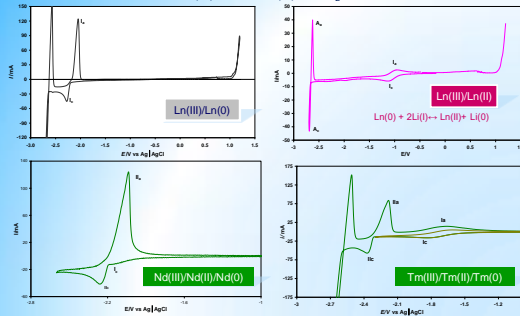
Disolvente más utilizado para la electroextracción de Ans en cloruros fundidos

- Normalmente se utiliza la mezcla eutéctica (41 mol% de KCl)
- Rango de temperatura 673-823K para evitar la sublimación
- Ventana electroquímica amplia sobre W: ≈ 3.7 V
- Sobre W: Límite anódico Cl₂; límite catódico Li

SALES FUNDIDAS

ESTADOS DE OXIDACIÓN ESTABLES

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---



SALES FUNDIDAS

LiCl-KCl

De los E₀^o aparente se calcula:



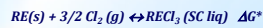
➤ **Energía de Gibbs de formación**

$$\Delta G_{RECl_3}^0 = -nF(f.e.m.) = -nF(0 - E_0^{(0,ap)}) = 3FE_0^{(0,ap)} = E_{RE(III)/RE(0)}$$

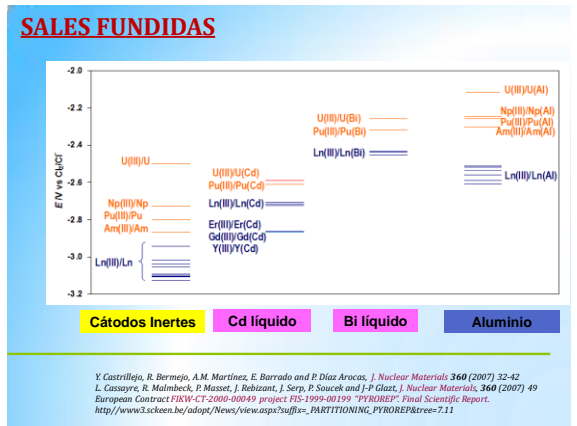
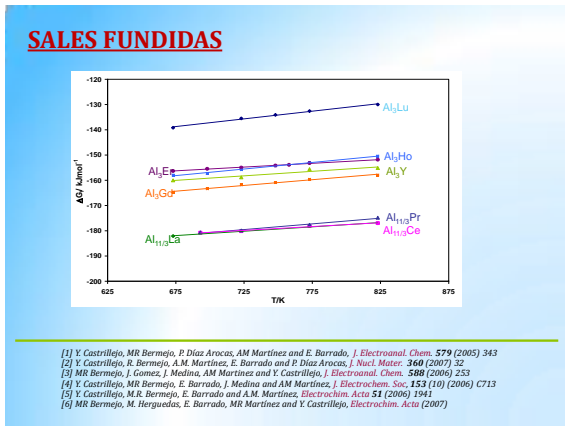
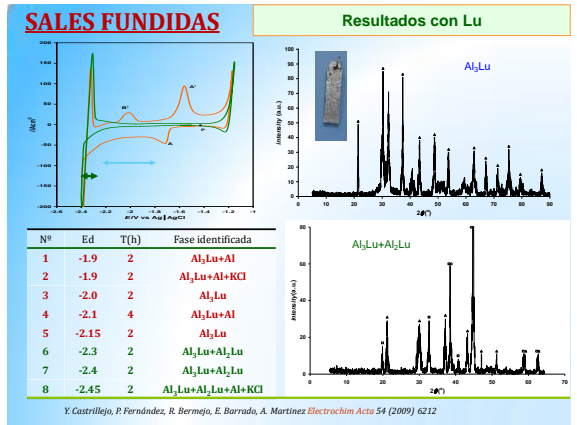
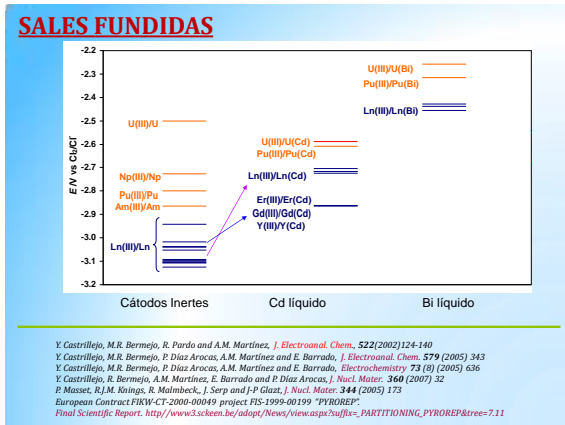
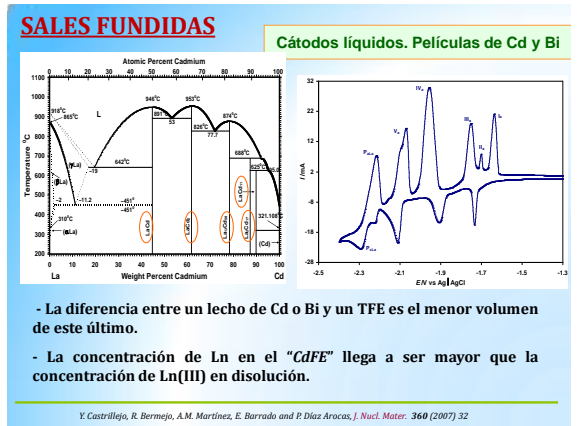
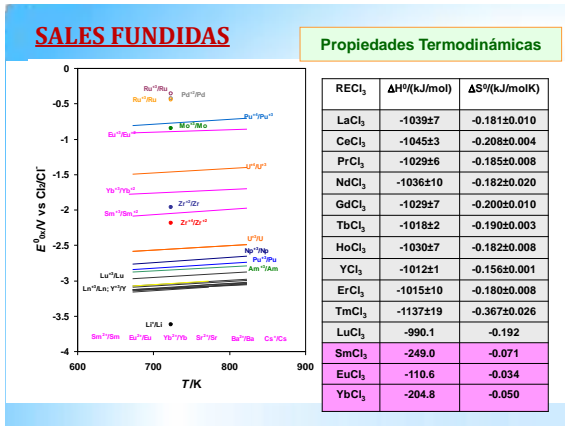
➤ **Entalpía y entropía de formación**

$$\Delta G_{RECl_3}^0 = \Delta H_{RECl_3}^0 - T\Delta S_{RECl_3}^0$$

➤ **Coficiente de actividad de solvatación**



$$\log \gamma_{RECl_3} = \frac{\Delta G_{RECl_3}^0 - \Delta G_{RECl_3}^0(\text{interfacial})}{2.303RT}$$



SALES FUNDIDAS

Propiedades oxoácidas. Solubilidad

Adición de un donador de iones óxido
Li₂CO₃, Na₂CO₃, BaO

Monitorización de la Reacción
Electrodo de ZrO₂-Y₂O₃

Grado de avance : $x = \frac{[O^{2-}]_{final}}{[Ln(III)]_{inicial}}$

$Ln(III) + O^2 + Cl^- \rightarrow LnOCl(s) \quad \rightarrow x=1$

$2Ln(III) + 3O^2 \rightarrow Ln_2O_3(s) \quad \rightarrow x=1.5$

Filtración → Rayos X

XXX Congreso Nacional de Química Analítica. 25

SALES FUNDIDAS

Valoraciones Potenciométricas

XXX Congreso Nacional de Química Analítica. 26

SALES FUNDIDAS

Diagramas E-pO²⁻

Datos necesarios:
 $E^{0app} = -3.092V$ (vs Cl₂/Cl⁻)
 $pk_s(CeOCl) = 7.45$
 $pk_s(Ce_2O_3) = 14.06$
 $a_{LiCl} = 0.37$
 $\log\gamma(Li_2O) = -5.20$

Sistema	E ⁰ /V vs Cl ₂ /Cl ⁻
Ce(III) + 3e ⁻ ↔ Ce	E ⁰ _{Ce(III)/Ce(s)} = -3.153}
CeOCl + 3e ⁻ ↔ Ce + Cl ⁻	E ⁰ _{CeOCl/Ce(s)} = -3.509}
Ce ₂ O ₃ + 6e ⁻ ↔ 2Ce + 3O ²⁻	E ⁰ _{Ce₂O₃/Ce(s)} = -3.489}
2CeO ₂ + 2e ⁻ ↔ 2CeO + O ²⁻	E ⁰ _{CeO₂/Ce₂O₃} = -2.041}
CeO ₂ + Cl ⁻ + 1e ⁻ ↔ CeOCl + O ²⁻	E ⁰ _{CeO₂/CeOCl}}
CeO ₂ + 1e ⁻ ↔ Ce(III) + O ²⁻	E ⁰ _{CeO₂/Ce(III)}}

XXX Congreso Nacional de Química Analítica. 27

SALES FUNDIDAS

Diagramas E-pO²⁻

XXX Congreso Nacional de Química Analítica. 28

SALES FUNDIDAS

Diagramas E-pO²⁻

"Electrochemical behaviour of americium ions in LiCl-KCl eutectic melt", J. Serp et al. Electrochimica Acta

SALES FUNDIDAS

Predicciones Termodinámicas

Mezcla	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb-Er	Tm	Yb	Lu	Y	UO ₂	Am ₂ O ₃	PuO ₂
Cl ₂ +O ₂															
Cl ₂ +C															
Cl ₂ +CO															
HCl+H ₂ O															
HCl+H ₂ O+H ₂															
HCl+CO+H ₂															

 Casi siempre si se seleccionan las condiciones adecuadas.
 Muy difícil, condiciones muy restringidas
 Nunca
 Siempre

Y. Castrillejo y col., ENRESA-CIEMAT Informe 2003 Ref. 99/097
Y. Castrillejo y col., ADOPT-PYROREP Final report EC 5th Framework program
M. Vego, Y. Castrillejo et al ESEAC 2010

SALES FUNDIDAS

Verificación experimental HCl 723K



SALES FUNDIDAS

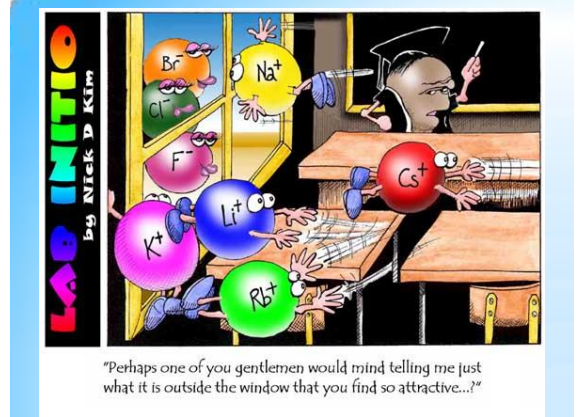
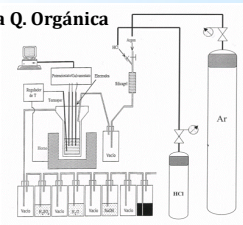
VENTAJAS

- Elevada conductividad
- Campo de electroactividad
- Coeficientes de difusión elevados
- Reversibilidad de los sistemas: Concordancia con las ecuaciones teóricas
- Referencia: electrodo de Ag/AgCl
- Determinación pO₂: electrodo de ZrO₂.Y₂O₃ (SZME)

SALES FUNDIDAS

PROBLEMAS

- Condiciones de trabajo extremas de temperatura
- Reactivos anhidros (caja de guantes)
- Agua y oxígeno son veneno (O²⁻)
- Purga con cloruro de hidrógeno
- Atmósfera inerte
- No sirven en el campo de la Q. Orgánica

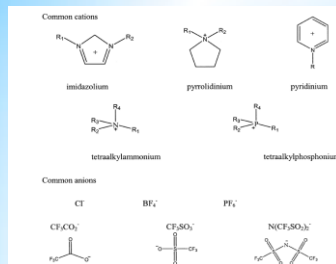


*** LÍQUIDOS IÓNICOS**

M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, "Ionic liquids as electrolytes", *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567-5580.

LÍQUIDOS IÓNICOS

ILs, compuestos formados por un catión voluminoso y un anión, que son líquidos a temperaturas menores 100°C o incluso a Temperatura ambiente (RTILs)



LÍQUIDOS IÓNICOS

- Alternativa a los disolventes orgánicos (Química Verde)
 - ✓ Baja presión de vapor
 - ✓ Estabilidad térmica y química
 - ✓ Baja toxicidad
 - ✓ No inflamabilidad

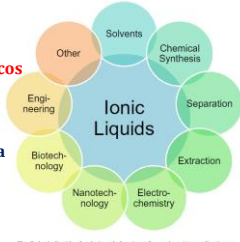


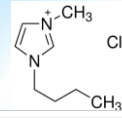
Fig. 8. Ionic liquids: the designed chemistry for engineering applications.

- Disolventes que no necesitan electrolito inerte:
 - ❖ Moderada conductividad eléctrica
 - ❖ Amplia ventana electroquímica (permite la deposición de películas de metales reactivos)
 - ❖ Obtención de materiales nanocrystalinos

Amiril, S.A.S., et al., A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications, Journal of Cleaner Production (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.044>

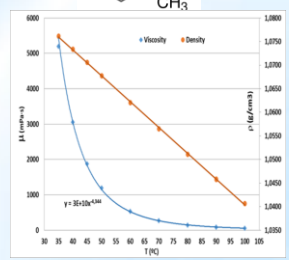
LÍQUIDOS IÓNICOS

c₄mim Cl ó BMIMCl



Time Liquid	η (cP)	ρ (g/cm ³)	κ (mS/cm)	σ (mN/m)	TW (V)
Acetone	0.316	0.789	1.0	0.037	1.9
[C ₂ mim][NTf ₂]	347 ^a	1.333 ^a	8.07 ^b	4.3	—
[C ₂ mim][NTf ₂]	521 ^a	1.647 ^a	3.99 ^b	6.8	—
[C ₂ mim][NTf ₂]	747 ^a	1.333 ^a	—	0.0	—
[C ₂ mim][PF ₆]	1075 ^a	1.627 ^a	2.07 ^b	0.2	—
[C ₂ mim][PF ₆]	747 ^a	1.627 ^a	1.79 ^b	0.3	—
[C ₂ mim][PF ₆]	807 ^a	0.97 ^a	—	0.2	—
[C ₂ mim][OTf]	907 ^a	1.21 ^a	3.21 ^b	4.9	—
[C ₂ mim][OTf]	1127 ^a	1.27 ^a	1.79 ^b	6.7	—
[C ₂ mim][PF ₆]	1075 ^a	1.627 ^a	0.67 ^b	3.4	—
[C ₂ mim][PF ₆]	217 ^a	1.27 ^a	1.79 ^b	4.7	—
[C ₂ mim][PF ₆]	459 ^a	1.07 ^a	1.79 ^b	3.0	—
[C ₂ mim][PF ₆]	867 ^a	1.07 ^a	—	5.6	—
[C ₂ mim][PF ₆]	1104 ^a	1.07 ^a	—	2.1	—
[C ₂ mim][PF ₆]	762 ^a	1.07 ^a	—	0.2	—
Push	—	—	—	—	—
DEA[ACT]	3367 ^a	1.22 ^a	0.167 ^b	2.4	—
DEA[BP]	197 ^a	0.97 ^a	1.29 ^b	2.7	—
DEA[SC]	117 ^a	0.967 ^a	2.27 ^b	3.4	—
DEA[CT]	307 ^a	1.26 ^a	0.667 ^b	4.0	—
Quaternary	—	—	—	—	—
DMC[AB]	777 ^a	1.07 ^a	1.79 ^b	2.0	—
MES[AB]	147 ^a	0.97 ^a	0.67 ^b	2.1	—
MES[AB]	117 ^a	0.967 ^a	0.17 ^b	1.9	—
MES[AB]	707 ^a	0.97 ^a	0.17 ^b	1.8	—
Acetonitrile	0.347 ^a	0.787 ^a	1.07 ^b	0.07 ^c	—
Dimethylacetamide	0.447 ^a	0.787 ^a	1.07 ^b	0.17 ^c	—
N,N-Dimethylformamide	0.37 ^a	0.967 ^a	4.07 ^b	0.17 ^c	—
Oxetane/dioxolane	1.97 ^a	1.07 ^a	2.07 ^b	4.7 ^c	—
Propylene carbonate	1.27 ^a	1.23 ^a	—	4.7 ^c	—

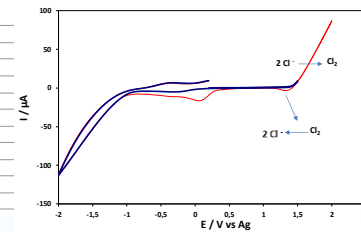
$\rho = 1.2452 - 0.0005490 T$



LÍQUIDOS IÓNICOS c₄mim Cl ó BMIMCl

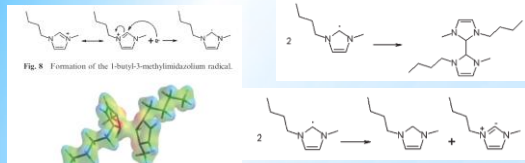
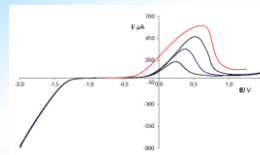
X. Zeng et al.

RTIL	Potential window (vs. Fc ^{+/0} , ±0.2 V)
[C ₂ mim][NTf ₂]	-2.6 to 3.0 V
[C ₂ mim]	-2.6 to 2.2 V
[CF ₃ SO ₃]	—
[C ₂ mim][BF ₄]	-2.8 to 3.2 V
[C ₂ mim][PF ₆]	-2.5 to 3.0 V
[C ₂ mim][HSO ₄]	-2.5 to 3.0 V
[C ₂ mim][Cl]	-2.5 to 1.5 V
[C ₂ mim][NO ₃]	-2.5 to 2.0 V
[P _{6,6,6,6}][NO ₃]	-2.3 to 2.0 V
[N _{6,6,6,6}][NO ₃]	-3.5 to 2.0 V
[N _{6,2,2,2}][NTf ₂]	-3.5 to 3.0 V
[P _{6,6,6,6}][NTf ₂]	-3.4 to 3.0 V
[P _{6,6,6,6}][FAP]	-3.5 to 3.0 V
[C ₂ mPy][NTf ₂]	-3.2 to 3.0 V



LÍQUIDOS IÓNICOS

c₄mim Cl ó BMIMCl



M.C. Kroon, W. Buijs, C.J. Peters, G.J. Witkamp, "Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing", Green Chemistry 8 (2006) 241-245

LÍQUIDOS IÓNICOS

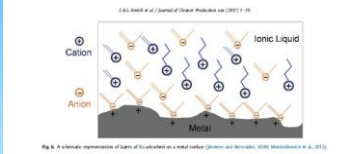


Fig. 6. Schematic representation of layers of IL adsorbed on a metal surface (Zeng and Shirota, 2016; Modestov et al., 2015).

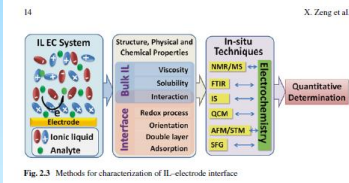
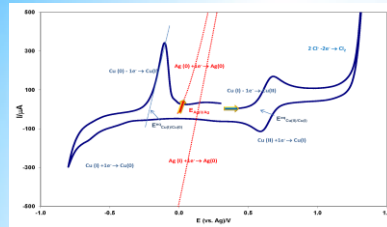
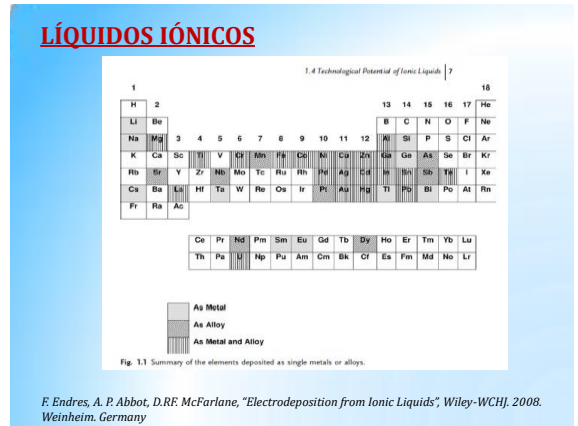
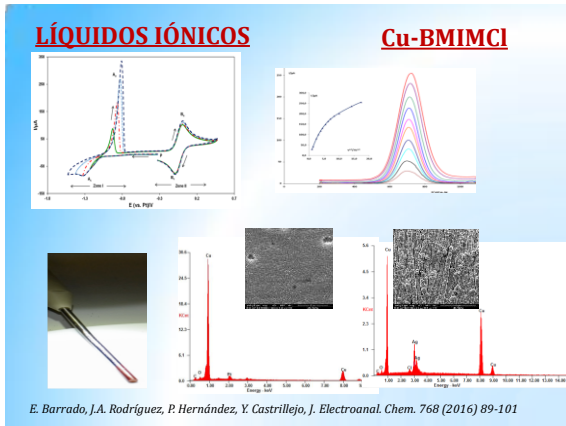


Fig. 2.3 Methods for characterization of IL-electrode interface

LÍQUIDOS IÓNICOS: Referencia ?

Cu-BMIMCl





LÍQUIDOS IÓNICOS

2 Electrode-Electrolyte Interfacial Processes... 37

Ionic Liquids	Electrolytes	EC Sensors	<ul style="list-style-type: none"> Wide potential window Electric conductivity Non flammability Solvent properties Wide liquid range (~400°C) High electroosmosis Thermal stability Liquid crystalline structures Negligible vapor pressure Biphasic system possible Synthetic flexibility 	Analytical Needs A broad range of analytes Performance Needs Sensitivity, Selectivity, Speed, Reversibility, Stability, Low cost Device Needs Small, low cost, low power, in situ (real-time), Environmental friendly
	Solvent	Electric Sensor		
	Membrane	Optical Sensors		
	IL Composites	Mass Sensors		
		Biosensor		

Fig. 2.13 Multifunctional character of ILs as related to different sensing platforms using their highly unique and diverse properties. All these properties help in improving one or more of the performance evaluation parameter of the sensors

A.A.J. Torriero, Ed., "Electrochemistry in Ionic Liquids", 2015. Springer. NY.

XXX Congreso Nacional de Química Analítica. 45

LÍQUIDOS IÓNICOS

GELES IÓNICOS

Fig. 7.1 Rapid growth of PIL and DES publications over the years from a literature search using SciFinder scholar

Fig. 7.4 Labeled diagram: biological ILs, the third generation of ILs

Fig. 7.2 Schematic representation of the different methods for ion gels' preparation

LÍQUIDOS IÓNICOS. ¿disolventes verdes?

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006
Versión 6.0 Fecha de revisión 27.10.2016
Fecha de impresión: 27.05.2017

SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificadores del producto
Nombre del producto: Cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio

SECCIÓN 2. Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla
Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008
Toxicidad aguda, Oral (Categoría 3), H301
Irritación cutánea (Categoría 2), H315
Irritación ocular (Categoría 2), H319
Toxicidad acuática crónica (Categoría 2), H411

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

2.2 Elementos de la etiqueta
Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Pictograma:

Palabra de advertencia: Peligro

Indicación(es) de peligro:
H301 Tóxico en caso de ingestión.
H315 Provoca irritación cutánea.
H319 Provoca irritación ocular grave.

Aldrich - 94128 Página 1

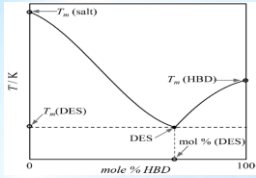
DEEP EUTECTIC SOLVENTS (DES)

Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Karl S. Ryder. "Deep Eutectic Solvents (DES) and Their Applications. Chemical Reviews, 114 (2014), 11060-11082.

XXX Congreso Nacional de Química Analítica. 48

DEEP EUTECTIC SOLVENTS (DES)

Un medio DES es un fluido que resulta de la combinación de dos o tres compuestos que se asocian y, en la proporción adecuada, generan una mezcla eutéctica con un punto de fusión inferior al de los compuestos de partida por separado. La diferencia entre el punto de fusión de la composición eutéctica de la mezcla binaria de A + B y el punto de fusión de la mezcla teórica (ΔT_f) depende de la magnitud de las interacciones entre A y B. Cuanta mayor sea la interacción, mayor será ΔT_f .



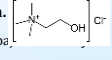
DEEP EUTECTIC SOLVENTS (DES)

DES pueden describirse mediante la fórmula general Cat^+X^-zY

Cat^+X^- es sal de amonio cuaternaria, sulfonio o fosfonio.

Y es un ácido de Lewis o de Brönsted y

z el número de moléculas de Y que interactúan con el anión.

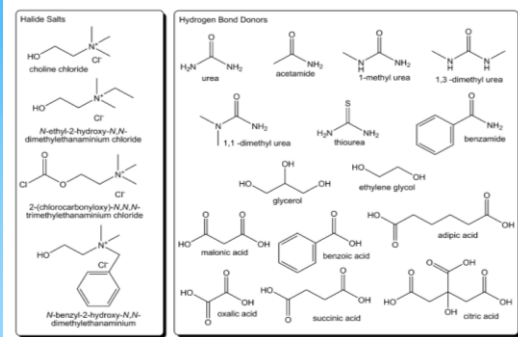


$Cat^+X^- = \text{Cloruro de Colina}$ (buena biodegradabilidad, bajo coste, bñ a que con él se obtienen las mezclas con más bajo punto de fusión)

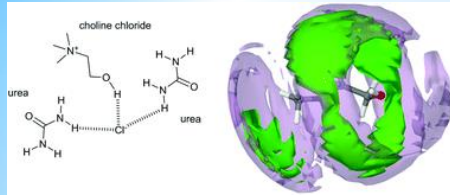
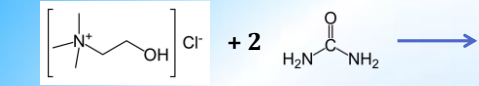
type	general formula	terms
type I	$Cat^+X^-zMCl_x$	M = Zn, ^{1,5,6} Sn, ⁷ Fe, Al, ⁸ Ga, ⁹ In ¹⁰
type II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$	M = Cr, ¹¹ Co, Cu, Ni, Fe
type III	Cat^+X^-zRZ	Z = CONH ₂ , ¹² COOH, ¹³ OH ¹⁴
type IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+RZ + MCl_{x+1}^-$	M = Al, Zn and Z = CONH ₂ , OH

Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Karl S. Ryder. "Deep Eutectic Solvents (DES) and Their Applications." *Chemical Reviews*, 2014, 114, 11060-11082.

DEEP EUTECTIC SOLVENTS (NADES)

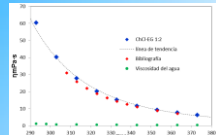


DEEP EUTECTIC SOLVENTS (RELINE)

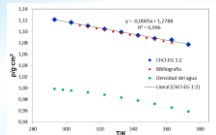


O.S. Hammond, D.T. Bowron and K.J. Edler, Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling, *Green Chem.*, 18 (2016) 2736-2744

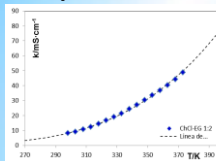
DEEP EUTECTIC SOLVENTS (CHCL-EG)



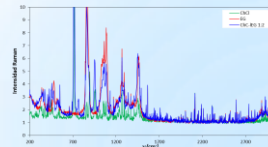
Valores de viscosidad en función de la temperatura.



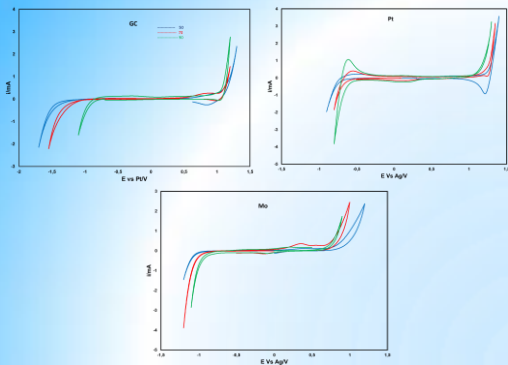
Variación de la densidad en función de la temperatura



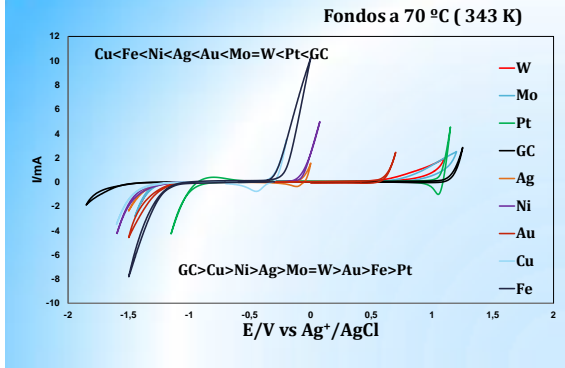
Valores de conductividad en función de la temperatura.



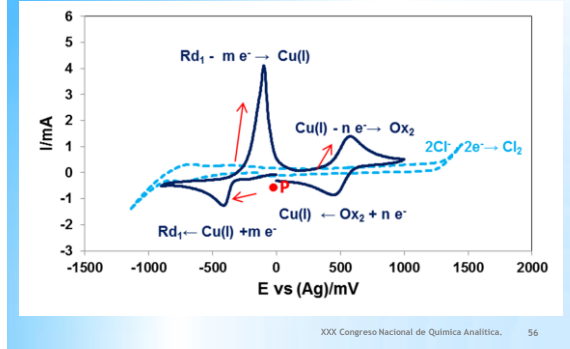
DEEP EUTECTIC SOLVENTS (CHCL-EG)



DEEP EUTECTIC SOLVENTS (CHCL-EG)

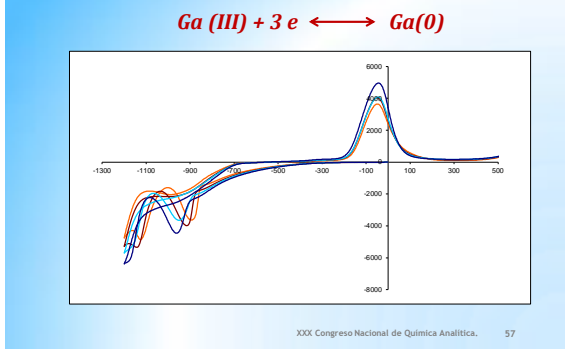


DEEP EUTECTIC SOLVENTS (CHCL-UR)



XXX Congreso Nacional de Química Analítica. 56

DEEP EUTECTIC SOLVENTS (CHCL-EG)



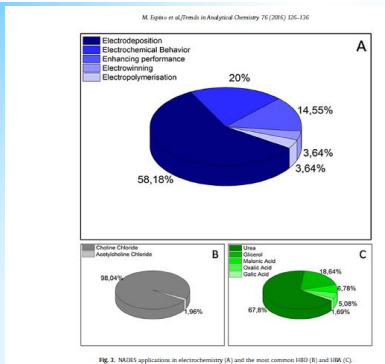
XXX Congreso Nacional de Química Analítica. 57

DEEP EUTECTIC SOLVENTS (DES)

Problemas comunes

- Presencia de agua: altera sustancialmente los procesos
- Electrodo de referencia (pseudo-referencias)
- Presencia de compuestos generados electroquímicamente:
 - Cl₂ o Br₂ etc. en el ánodo que puede alterar el medio
 - Productos de reducción del disolvente: radicales, polímeros etc.
 - Pasivación del electrodo de trabajo
 - Recubrimiento del electrodo de pseudoreferencia

DEEP EUTECTIC SOLVENTS (DES)

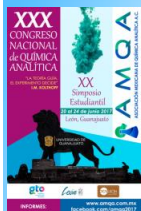


REFERENCIAS

1. L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O Mahony, E. I. Rogers, and D. S. Silvester, "Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents", *Chem. Asian J.* 2010, 5, 202 - 230
2. W. Simka, D. Puszczuk, G. Nawrat, "Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions", *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5307-5319
3. A.P. Abbot, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures", *Chem. Commun.* (2003) 70-71.
4. M. Espino, M.A. Fernández, E.J.V. Gómez, M.F.Silva, *Trends in Anal. Chem.* 76 (2016) 126-136.
5. A.A.J. Torriero, Ed., "Electrochemistry in Ionic Liquids", 2015. Springer. NY.
6. F. Endres, A. P. Abbot, D.R.F. McFarlane, "Electrodeposition from Ionic Liquids", Wiley-WCHJ. 2008. Weinheim. Germany
7. Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Karl S. Ryder. "Deep Eutectic Solvents (DES) and Their Applications". *Chemical Reviews*, 2014, 114, 11060-11082.

AGRADECIMIENTOS

UVa



Junta de Castilla y León
Proyecto VA171U14

*Muchas
Gracias!*