Síntesis del Líquido Iónico $\text{bmin}^+\text{HSO}_4^-$ mediante una sola Etapa, para Aplicaciones en Hidrometalurgia

Enrique Cortés, Amelia Dondero, Horacio Aros y Carlos Carlesi

Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Escuela de Ingeniería Química,
Av. Brasil 2147, Valparaíso-Chile (e-mail: carlos.carlesi@ucv.cl)

Recibido May. 04, 2009; Aceptado May. 27, 2009; Versión Final recibida Jul. 27, 2009

Resumen

Se sintetizó el líquido iónico (LI) bisulfato de 1-butil-3-metilimidazolio ($\text{bmin}^+ \text{HSO}_4^-$) en un reactor discontinuo agitado a 70°C. Los productos fueron caracterizados por espectroscopia UV, cuantificando el grado de conversión del reactivo limitante (1-metil imidazol). Además se empleó espectroscopia IR y NMR para corroborar la estructura química deseada del LI. Las condiciones óptimas de síntesis correspondieron a 16% de exceso molar de bromo butano y adición de H_2SO_4 en solución acuosa al 65% P/p a velocidad de 1 ml min^{-1} , obteniendo rendimientos en torno al 85%. El LI obtenido presenta una coloración naranja claro con densidad de 1,3836 g cm^{-3} y viscosidad de 340 cp a 30°C. El LI sintetizado demostró disolver azufre elemental (0,05 g azufre / g LI), propiedad útil en aplicaciones como aditivo de lixiviación para minerales sulfurados.

Palabras clave: líquido iónico, lixiviante, imidazol, hidrometalurgia, disolventes no volátiles

One-Step Synthesis of $\text{bmin}^+\text{HSO}_4^-$ Ionic Liquid for Applications in Hydrometallurgy

Abstract

The ionic liquid (LI) 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate ($\text{bmin}^+ \text{HSO}_4^-$) was synthesized in a stirred batch reactor at 70°C. The products were characterized by means of UV spectrometry, that allowed quantify the conversion of the limiting reagent (1-methyl imidazolium). Additionally, IR and NMR spectroscopy were used to certify the chemical structure of the IL. The optimal synthesis conditions were: 16% molar excess of butyl bromide and an aqueous solution of sulphuric acid 65% w/w added at rate of 1 ml min^{-1} , thus obtaining an 85% yield. The obtained LI, presents light-orange coloration with density 1.3836 g cm^{-3} and viscosity 340 cp (30°C). The IL sensitized dissolves elemental sulphur (0,05 g sulfur / g LI), important property for use as additive in leaching process of sulphide ores.

Keywords: ionic liquid, leaching agent, imidazolium, hydrometallurgy, non-volatile solvents

INTRODUCCIÓN

Como líquidos iónicos (LI) se conocen al grupo de disolventes compuestos enteramente por iones, los cuales se encuentran en estado líquido bajo los 273 K (Seddon, 1997). Estos líquidos, capaces de disolver gran cantidad de solutos sean orgánicos u inorgánicos, son investigados intensivamente como fluidos para aplicaciones de ingeniería, dado a sus propiedades entre las cuales: despreciable presión de vapor, alta estabilidad térmica y a condiciones oxidantes o reductoras severas. Propiedades las cuales dependen de la naturaleza de tanto aniones como cationes que conforman el LI, y por ende son posibles de ajustar a voluntad.

En particular los LI, debido a poder actuar tanto como disolvente no acuoso y electrolito, presentan un gran potencial en aplicaciones hidrometalúrgicas. Al respecto, sus uso en procesos de electro deposición han sido extensamente documentado (Hurley y Wie, 1951; Endres et al., 2008), por otra parte se han reportado algunos prometedores resultados en procesos hidrometalúrgicos no electroquímicos, como es el caso publicado por Whitehead et al. (2007), los cuales observaron que LI, tales como el bisulfato de 1-butil-3-metilimidazolio, ya sea puros o en solución acuosa, resultaron ser soluciones lixiviantes muy efectivas para menas de minerales sulfurados (en presencia de Fe³⁺ como oxidante) extrayendo principalmente oro, plata y cobre. En el trabajo de Whitehead et al. los autores señalaron que la extracción de cobre desde calcopirita (CuFeS₂) a 70°C aumentaba de 55.7 a 86.6% a medida que aumentaba la concentración del líquido iónico en solución acuosa desde 10 a 100% en peso, mientras que la extracción en un medio ácido acuoso tradicional (H₂SO₄ 1M) bajo condiciones equivalentes alcanzaba a solo el 23,3%. Por otro lado este mismo LI fue utilizado con éxito como aditivo en la electro deposición de zinc (Zhang y Hua, 2009).

En la actualidad, el alto precio comercial de estos disolventes afecta fuertemente el análisis de costo-beneficio de una modificación de proceso basado en LIs, sin embargo, dada su gran estabilidad química y baja volatilidad, dan la posibilidad de una alta reciclabilidad, esto, junto a procesos productivos más simples y rápidos, posibilitarían importantes innovaciones de proceso. El objetivo del presente estudio es el obtener una ruta en un solo paso de reacción para la obtención de líquidos iónicos con el fin de reducir el tiempo de la síntesis clásicamente utilizada (> de 70 horas) que consta de las etapas de cuaternización, que da lugar a un "líquido iónico precursor" seguido de la etapa de metátesis (Wasserscheid y Welton, 2008). El LI considerado es el señalado anteriormente: bisulfato de 1-butil-3-metilimidazolio, el cual poder utilizar como aditivo de lixiviación para minerales sulfurados en futuros estudios.

EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Los reactivos utilizados fueron: 1-metil imidazol, 1- bromo butano y acetato de etilo (Sigma-Aldrich), Acido sulfúrico (98% w/w) e hidróxido de sodio (Merck) y, como muestra patrón, se adquirió el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio (Fluka). La síntesis convencional o clásica del bisulfato de 1-butil-3-metilimidazolio fue realizada modificando la síntesis desarrollada por Whitehead et al. (2004) (usando bromo butano en lugar de cloro butano) la cual procede de acuerdo a las siguientes etapas de reacción:

1^{da}: Cuaternización - Síntesis del bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio (bminBr). Una mezcla de 1-metilimidazol (75 ml) y 1-bromo butano (110 ml) en acetato de etilo (50ml) se calienta bajo condiciones de reflujo y de una atmósfera de nitrógeno por 72h. El producto se deja enfriar a temperatura ambiente y se lava con acetato de etilo (3 veces, 100mL por cada vez). El acetato de etilo remanente se remueve mediante evaporación rotatoria a 70°C bajo vacío.

2^{da}: Metátesis - Síntesis del bisulfato de 1-butil-3-metilimidazolio (bmin⁺ HSO₄⁻). Se disuelve una muestra de bmimBr (30 g) en agua destilada (30 ml). A la solución se le agrega H₂SO₄ 1.8M (96 ml) y la solución resultante se calienta a 100°C por 4h bajo reflujo. La solución se evapora en un evaporador rotatorio a 85-90°C durante varias horas para eliminar el agua, dejando un líquido viscoso. El líquido se puede secar adicionalmente mediante calentamiento a 110°C bajo presión reducida.

La síntesis en un solo paso se realizó agregando al reactor primero el bromo butano seguido del 1-metil imidazol para luego agregar lentamente por goteo la solución de ácido sulfúrico mientras la mezcla es agitada a razón de 200 rpm. La reacción general es mostrada en figura 1.

Se realizaron diferentes síntesis variando los factores: temperatura del baño, relación molar entre los reactantes y concentración de la solución de ácido sulfúrico. Luego de la etapa de reacción procedieron etapas de evaporación, separación de fases, lavado y secado a vacío.

Fig. 1: esquema de reacción en una etapa, los reactivos se agregan puros, el ácido sulfúrico en solución acuosa. El ácido bromhídrico producido es separado en fase gas.

Reactor de síntesis

El equipo de síntesis (en Fig. 2) estuvo compuesto por un reactor Pyrex de 2 l, con una tapa de 3 entradas periféricas y una entrada central para el paso del eje del agitador mecánico de velocidad de giro controlable. En una de las entradas periféricas, y por medio de un adaptador en 30°, fue conectado un condensador de reflujo de 60 cm de largo, enfriado mediante flujo de agua, con el objeto de evitar las pedidas por volatilización de los reactivos. Una segunda entrada se utilizó para la adición de los reactivos mediante bureta mientras que la tercera para la entrada de un termopar protegido que registra la temperatura en el seno de la mezcla de reacción. El reactor es dispuesto dentro de un baño termostático de aceite térmico, el cual tiene control electrónico de la temperatura. La salida del condensador esta conectada a una trampa para los gases no condensables en la cual se dispuso una solución concentrada de hidróxido de sodio. Se realizaron además replicas de cada síntesis conducidas bajo un flujo de nitrógeno como gas inerte.

Fig. 2: Esquema del sistema de reacción.

Otros equipos utilizados fueron campana de extracción de gases, evaporador rotatorio, horno de vacío, y embudos de decantación-separación.

Etapas de lavado

Mediante esta operación, se remueve parte de los compuestos orgánicos contaminantes del líquido iónico producido. Estos incluyen los reactivos, metilimidazol y bromo butano, y compuestos de degradación térmica del catión, causantes de la coloración. La operación de lavado, requiere de por lo menos tres extracciones y se realiza a temperatura ambiente. El LI impuro, se lava con acetato de etilo utilizando una razón en volumen de acetato de etilo a bromo butano alimentado igual a 1:10.

Caracterización de los LI sintetizados

Se determinó la densidad (densímetro) y la viscosidad (viscosímetro rotacional Visco Basic Plus) de los líquidos obtenidos inmediatamente después del proceso e secado a vacío, dado que al ser higroscópicos, tales propiedades presentan variaciones luego de almacenaje (Seddon et al., 2000). La caracterización química fue realizada por medio de: Resonancia magnética nuclear (RMN) Espectrómetro Bruker, modelo AVANCE 400 Digital, provisto de una sonda con detección inversa de tipo BBI 5mm 1H -BB, con unidad de gradientes Z-GRD Z8202/0253 registrando los espectros a la frecuencia de 400.132MHz para 1H y 100.623MHz para ^{13}C , a la temperatura de 300K; Espectro infrarrojo (FT-IR) Espectrómetro Spectrum One, abarcando un rango de espectros de 450.0000 cm^{-1} a 4000.0000 cm^{-1} y Espectrometría ultravioleta (UV) mediante espectrofotómetro de UV-Vis Beckman, modelo DU 650.

Pruebas de solubilidad de azufre en $bmin^+ HSO_4^-$

Luego de comprobar químicamente la obtención del líquido iónico deseado, se procedió a realizar una simple prueba de disolución de azufre elemental puro en un peso determinado de líquido iónico en bazo precipitado dentro de un baño termostático (30°C), agregando lentamente el azufre bajo vigorosa agitación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron síntesis en una sola etapa de acuerdo a lo descrito en la sección anterior, fijando la temperatura el baño de reacción en 70°C de acuerdo a la literatura (Whitehead et al. 2004; Kärkkäinen, 2007; Singh et al., 2005). Se fijó la velocidad de rotación en 200 rpm del agitador mecánico, con el fin de obtener un buen mezclamiento dentro del reactor. Las variables manipuladas fueron principalmente 2: relación estequiométrica de reactivos y concentración de la solución de ácido sulfúrico. La primera síntesis consistió en agregar los tres reactivos en forma estequiométrica, la solución de ácido sulfúrico fue agregada en forma concentrada (98% en peso) muy rápidamente a razón de 50 ml min^{-1} obteniéndose un fuerte elevación de la temperatura (volumen total de reacción de 125 ml), presentado en figura 3, al mismo tiempo se generó violentamente una nube ácida dentro del reactor, probablemente generada por la descomposición del ácido sulfúrico y la rápida generación de vapor de agua y ácido bromhídrico. La adición de ácido sulfúrico a la mezcla de reacción entre 1-metil imidazol y bromo butano cataliza la reacción de cuaternización al promover la protonación del heterociclo. El producto de esta reacción es un líquido rojo muy oscuro y viscoso, este color es debido a la degradación térmica del 1-metil imidazol catalizado por la presencia de ácido sulfúrico (Wasserscheid y Welton, 2008). El tiempo de reacción fue de 6 h y el producto de esta primera síntesis se denotará como síntesis 1 para fines comparativos.

Con el fin de reducir la generación de color, la síntesis 1 se replicó con el uso de una atmósfera de nitrógeno obteniendo resultados análogos, comprobando que el uso de esta atmósfera solo reduce la presencia de agua en el producto final, hecho comprobado por la disminución de la señal en espectrometría IR a un número de onda entorno a 3400 cm^{-1} . Se realizaron diferentes nuevas síntesis disminuyendo la velocidad de adición del ácido sulfúrico hasta alcanzar la velocidad que generaba menos de 5 grados de diferencia con la temperatura de set-up dentro del reactor, esta velocidad correspondió a 1 ml min^{-1} . Con el fin de reducir ulteriormente la diferencia de temperatura y el exceso de generación de la nube ácida, el ácido sulfúrico fue diluido a una concentración de 65% en peso, considerando evitar la disociación de la base conjugada de este ácido fuerte y poliprótico la cual se produce a mayores diluciones (Brown et al., 2004). De esta manera, el líquido iónico obtenido

mediante el mismo procedimiento de obtención de la síntesis 1 usando esta vez el flujo de 1 ml min⁻¹ de ácido sulfúrico diluido al 65% en peso, permitió obtener un líquido de color naranja claro transparente de densidad igual a 1,3836 g cm⁻³ y viscosidad igual 340 ± 3 cp ambos datos a 30°C medidos luego de las etapas de lavado y secado a vacío. Este líquido se denominará síntesis 2, la diferencia de color entre ambas síntesis es ilustrada en figura 4.

Fig. 3: Perfil de temperatura dentro el reactor en la síntesis con ácido sulfúrico concentrado (28 ml totales) alimentado a 50 ml min⁻¹, volumen de reacción total de 125 ml; temperatura de baño de 70°C.

Es posible observar que la solución de ácido sulfúrico óptima esta en el rango de 60 a 65% en peso y su adición debe ser realizada lentamente a la mezcla en agitación vigorosa con el fin de evitar alzamientos de temperatura.

Fig. 4: Comparación en la intensidad del color desarrollado mediante la síntesis 2 (derecha) respecto a la síntesis 1 (izquierda).

El líquido iónico resultante de la etapa de reacción presenta coloración anaranjado en intensidad que es proporcional a la velocidad de adición y concentración de la solución de ácido sulfúrico, coloración que no es afectada por el uso de atmósfera inerte de nitrógeno. Para los casos de síntesis 1 y 2 la conversión fue del 90%, esto en base al peso del producto luego de los procesos de evaporación, lavado con acetato de etilo y secado a vacío de 26 cmHg y 110°C por un periodo de 18 horas.

La conversión del 1-metil imidazol fue evaluada gracias a que esta molécula presenta una señal clara de absorción UV en la longitud de onda en torno a 295 nm (figura 5b), esto a diferencia de el líquido iónico patrón (figura 5a) y el bromo butano. En figura 5d es mostrado el espectro UV de la síntesis 2 (diluida 100 veces en agua destilada) en donde se puede observar la presencia de 1-metil imidazol no reaccionado, para evitar esta pérdida de eficiencia se realizaron ulteriores síntesis con diferentes excesos de bromobutano en las mezclas de reacción en el rango de (5 a 50%) de exceso. La figura 5c muestra el espectro de la mezcla con el menor exceso desde el cual no se observó presencia considerable de 1-metil imidazol en el producto, este exceso correspondió a un 16% molar, esta última síntesis se denotará como síntesis 3.

Fig.5: Espectros UV de a) patrón comercial del líquido iónico ($bmin^+ HSO_4^-$); b) 1-metil imidazol 10 mg l⁻¹; c) síntesis 3 y d) síntesis 2.

De esta forma la espectroscopia UV fue una eficiente y rápida herramienta para cuantificar el grado de conversión del reactivo limitante, metodología útil para estudios cinéticos de la reacción. En este caso en particular se pudo determinar que la reacción es desplazada hacia los productos trabajando con un exceso de bromo butano del orden mínimo del 16% molar acelerando la reacción y permitiendo consumir el reactivo más costoso (1-metil imidazol), con posibilidad de recuperar el bromo butano remanente por evaporación y condensación.

De la comparación de los espectros UV de figura 5a y 5c es posible vislumbrar la semejanza del líquido obtenido respecto al patrón, sin embargo la espectroscopia IR (fig. 6) y, aún más claramente, el análisis de resonancia nuclear (fig. 7) muestran la obtención del líquido iónico deseado. Los valores determinados en el análisis IR son resumidos en tabla 1, mientras que la tabla 2 son presentados los grupos funcionales adjudicados a cada pico de transmitancia.

Tabla 1: Principales picos de transmitancia identificados en los análisis de IR.

cm ⁻¹	%T	cm ⁻¹	%T	cm ⁻¹	%T
590	84,565	1203	50,245	1649	71,592
617	77,714	1283	75,792	2639	67,736
760	87,968	1312	83,171	2879	52,747
870	74,972	1375	85,688	2971	50,287
952	83,085	1454	85,735	3086	45,218
1049	60,036	1554	71,867	3157	40,669
1088	73,280	1588	68,616	3442	37,857
1170	44,864	1634	69,300		

Desde el espectro en figura 6 es posible observar una componente de puentes de hidrógeno que pueden ser atribuidos a la presencia de moléculas de agua dentro del líquido sintetizado de igual intensidad que en el líquido iónico comercial (espectro central) no observando grandes diferencias entre ellos, se observa además que no hay señales relativas a bromo remanente.

Fig. 6: Espectro IR para el patrón comercial del líquido iónico (bmin⁺ HSO4⁻) (al centro); síntesis 2 (gráfico superior) e síntesis 3 (gráfico inferior).

Tabla 2: Identificación de grupos funcionales presentes en el LI (síntesis 3) por análisis IR.

Grupo funcional	Longitud de ondas (cm ⁻¹)
-OH-	3442
-C ^a H=	3157; 3086;1170; 760
C-H	3442; 3157; 2971; 2879; 1454; 870
C ^a =C ^a	1588
CH ₃ -C	1375
C ^a -N	1312

En figura 7 se puede apreciar la existencia de la estructura de la molécula esperada, ya sea por medio de comparación con el modelo computacional (realizado con el programa ChemSketch), como por comparación con la muestra patrón (figura del centro). Es posible observar que en los casos de síntesis 2 (izquierda) y síntesis 3 (derecha) se observa un pico que no se encuentra en el patrón, esto en la región cercana a 120 ppm de desplazamiento químico, esta señal es posible asignarla a trazas de 1-metil imidazol no reaccionado.

La síntesis 3 permitió obtener un líquido ligeramente más transparente que la síntesis 2 no observando variación significativa de las propiedades de densidad y viscosidad. El rendimiento en este caso, luego de los procesos de evaporación del agua, lavado con acetato de etilo y secado a vacío de 26 cmHg y 110°C por un periodo de 18 h fue de 85%, esto respecto a la masa teórica obtenible. Esta reducción en eficiencia, respecto a las síntesis anteriores, fue debido al proceso de separación de las fases que se forman al finalizar la síntesis (fase superior rica en bromo butano remanente y una fase inferior compuesta por el líquido iónico y agua).

Fig. 7: Resultados de los análisis de resonancia nuclear magnética de ^{13}C (gráficos superiores) e ^1H (gráficos inferiores) de el patrón comercial del líquido iónico (centro) síntesis 2 (izquierda) e síntesis 3 (derecha).

El tiempo de reacción total logrado en las condiciones de la síntesis 3 fue de 3 horas, tiempo luego del cual se han formado claramente dos fases líquidas dentro del reactor, no se observa efecto térmico y cesa el burbujeo de HBr en la trampa de gases. Paralelamente, se reprodujo la síntesis en dos etapas descrita por Whitehead et al. (2004) obteniendo, luego de un tiempo total de 76 h, un líquido viscoso de color naranja pálido, a esa muestra se le realizaron las caracterizaciones físicas arrojando valores con una variación no mayor a 5% respecto a aquellas obtenidas en la síntesis 2 y 3, esto luego de igual procedimiento de evaporación, lavado y secado a vacío. La caracterización química mediante espectroscopia IR y resonancia nuclear magnética arrojaron igualmente espectros similares a los obtenidos en la síntesis 3 diferenciándose principalmente por una mayor cantidad de

agua respecto a la síntesis en una etapa, hecho este debido principalmente al uso de solución de ácido sulfúrico bastante diluido (1.80 M) respecto al usado en la síntesis 3. Las mediciones de espectro UV mostraron presencia de 1-metil imidazol, la cual fue cuantificada entorno al 7% en masa del líquido obtenido, este alto nivel de impureza se debe al bajo rendimiento de la primera etapa del proceso (cuaternización) en la cual se forma el líquido iónico bmimBr.

Tabla 3: Identificación de átomos de hidrógeno (cuadro a la izquierda; ¹H; 400MHz; CDCl₃) y de carbono (cuadro a la derecha; ¹³C; 100MHz; CDCl₃) mediante análisis de NMR. (s: singlete; t: triplete; m: multiplete)

Desplazamiento químico (ppm)	tipo	Integración	Grupo asignado	Desplazamiento químico (ppm)	Grupo asignado
8,52	s	1H	CH	135,77	CH
8,49	s	—	impureza	134,85	impureza
7,30	s	1H	CH	123,36	CH
7,27	s	—	impureza	122,90	impureza
7,25	s	1H	CH	122.09	CH
4,01	t	2H	CH ₂	119.36	impureza
3,75	s	—	impureza	49.19	CH ₂
3,71	s	3H	CH ₃	35,61	CH ₃
1,65	m	2H	CH ₂	35,46	impureza
1,12	m	2H	CH ₂	31.11	CH ₂
0,71	t	3H	CH ₃	18,62	CH ₂
				12,57	CH ₃

Con el líquido iónico obtenido en la síntesis 3, se procedió a realizar la prueba de solubilidad de azufre elemental, el cual es totalmente insoluble en agua y en soluciones de ácido sulfúrico en todo rango de concentración (siendo soluble solo en disolventes orgánicos volátiles). La importancia de esta medición radica en el hecho de que la insolubilidad del azufre elemental que es formado superficialmente en minerales sulfurados cuando son lixiviados con soluciones ácidas, es una de las principales causas que hacen que el rendimiento de este proceso sea bajo. Mediante las pruebas realizadas se demostró que el líquido iónico sintetizado es capaz de disolver azufre elemental registrándose una aumento en la viscosidad de la solución formada, la solubilidad del azufre determinada a 30°C fue de 0,05 g de azufre por gramo de líquido iónico.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizó el líquido iónico bisulfato de 1-butil-3-metilimidazolio en un proceso de una sola etapa en 3 horas, tendiendo como referencia que la síntesis descrita en literatura, que consta de 2 etapas, considera un tiempo total de reacción de 76 h. Los rendimientos obtenidos fueron en torno al 85% controlando la temperatura de reacción en 70°C y recuperando el ácido bromhídrico generado por medio de una trampa de gases neutralizadora. La caracterización química realizada por medio de espectroscopia IR, UV e resonancia nuclear magnética confirman la obtención del líquido iónico bmin⁺ HSO₄⁻.

Las impurezas del líquido iónico purificado (luego de evaporación, lavado y secado a vacío) corresponden a: agua, 1-metil imidazol y productos de degradación del metil imidazol, impurezas que, no presentarían diferencias en su uso respecto a líquido iónico disponible comercialmente en lo que respecta a la aplicación como agente o aditivo de lixiviación de minerales sulfurados en donde. El líquido iónico obtenido presenta un carácter de disolvente fuertemente ácido (tipo Brønsted y Lewis) y es capaz de disolver azufre elemental, a diferencia de soluciones acuosas de ácido

sulfúrico, propiedad a la base de los buenos resultados encontrados por Whitehead et. al (2007) en la extracción de metales desde calcopirita. La propiedad La solubilidad del azufre en el líquido iónico se presenta como la propiedad de interés para los estudios de su aplicación en procesos de lixiviación de mineral sulfurado, los cuales están sendo investigados por los autores.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos por su asistencia al Dr. Juan Pablo Soto Instituto de Química-PUCV. Se agradece a los fondos otorgados al proyecto grupal de la Escuela de Ingeniería Química por parte de la dirección de investigación (DII) de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

REFERENCIAS

Brown T.L., H.E. LeMay, B.E. Bursten y J.R. Burdge; *Química: La Ciencia Central*. Pearson Educación, México (2004).

Endres F., A. Abbot, y D. MacFarlane (editores); *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania (2008).

Hurley F.H. y T.P. Wier; *Electrodepositions of metals from fused quaternary ammonium salts*, J. Electrochem. Soc.: 98, 203–206 (1951).

Kärkkäinen J.; *Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene*, Faculty of Science of the University of Oulu, Acta University of Oulu A 480 (2007).

Seddon K.R.; *Ionic Liquids for Clean Technology*, J. Chem. Tech. Biotechnol.: 68, 351-356 (1997).

Seddon K.R., A. Stark y M.J. Torres; *Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*, Pure and Applied Chemistry: 72, 2275–2287 (2000).

Singh V. y otros cuatro autores; *Microwaved accelerated preparation of [bmim][HSO₄] ionic liquid: an acid catalyst for improved synthesis of coumarins*, Catal. Comm.: 6 57–60 (2005).

Wasserscheid P. y T. Welton (editores); *Ionic Liquids in Synthesis*, Vol. 1, Cap.2, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania (2008).

Whitehead J. A. y otros cuatro autores; *Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores*, Hidrometallurgy: 88, 109–120 (2007).

Whitehead J.A., G.A. Lawrance y A. McCluskey; *Analysis of gold in solutions containing ionic liquids by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Australian J. Chem.: 57, 151–155 (2004).

Zhang Q. e Y. Hua; *Effects of 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-[BMIM]HSO₄ on zinc electrodeposition from acidic sulfate electrolyte*, J. Appl. Electrochem.: 39 261–267 (2009) .