



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DISEÑO COMPUTACIONAL DE DISOLVENTES
EUTÉCTICOS PROFUNDOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

PAULINA RUBÍ RODRÍGUEZ PAREDES



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX
AÑO 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Martín Rivera Toledo

VOCAL: IQ. Amparo Maya Romero

SECRETARIO: Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen

1er. SUPLENTE: IQ. Ileana Rodríguez Castañeda

2do. SUPLENTE: IQ. Carlos Alvarez Maciel

El presente trabajo fue desarrollado en el Edificio de Ingeniería Química, Laboratorio 213, Conjunto de la Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:

Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen

Sustentante:

Paulina Rubí Rodríguez Paredes

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la formación académica brindada y por permitirme ser una profesionista.

A mi tutor, el Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen, por sus enseñanzas, confianza y apoyo incondicional durante el desarrollo de este trabajo de tesis. Gracias por guiarme, motivarme y despertar en mí el deseo de explorar el campo de la investigación y el desarrollo.

A los miembros del H. Jurado, Dr. Martín Rivera Toledo, IQ. Amparo Maya Romero y el Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen, por sus amables observaciones y comentarios en la revisión de este trabajo.

A la Dra. Elena Ivanovna Klimova y Dra. Jessica Jazmín Sánchez García del laboratorio 201 del edificio F de la Facultad de Química de la UNAM, por brindarme su apoyo y transmitirme sus conocimientos durante mi estancia en la universidad.

Al subprograma 127 “Formación Básica en Investigación” de la Coordinación de Superación Académica de la UNAM por darme la oportunidad de iniciar mi formación en el campo de la investigación y por el apoyo financiero dado.

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IA105721) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el apoyo financiero para este proyecto.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	6
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1 Objetivo general	7
1.2 Objetivos particulares	7
1.3 Hipótesis	8
2. ANTECEDENTES	8
2.1 Química sostenible	8
2.2 El agua como disolvente	11
2.2.1 Un recurso limitado	12
2.3 Fluidos supercríticos	13
2.4 Una nueva oportunidad para la química	15
3. MARCO TEÓRICO	17
3.1 Disolventes convencionales	17
3.1.1 Disolventes polares	18
3.1.2 Disolvente apolares	19
3.1.3 Disolventes orgánicos	19
3.1.4 Hidrocarburos	19
3.2 Líquidos iónicos	21
3.3 Líquidos iónicos en extracciones líquido-líquido	25
3.4 Disolventes eutécticos profundos	26
3.5 NADES	30
3.6 Sales fundidas	31
3.7 Diseño de ILs y DES mediante simulaciones	32
3.8 El puente de hidrógeno	34
3.8.1 Grupo donador de enlaces de hidrógeno	35
3.8.2 Grupo aceptor de enlaces de hidrógeno	36
3.8.3 Propiedades del puente de hidrógeno	36
4. METODOLOGÍA	37
4.1 Secuencia de la metodología	37
4.2 Universal Force Field (UFF)	39
4.3 General Amber Force Field (GAFF)	40
4.4 Merck Molecular Force Field (MMFF94)	41

5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	42
5.1	Comparación entre números de grupos ácidos	42
5.2	Tiourea, un donador prometedor	47
5.2.1	Pruebas de hidrofobicidad	49
5.3	Modelos con base en DES hidrofóbicos	52
5.3.1	Pruebas de hidrofobicidad	53
5.4	Extracciones	57
5.4.1	Extracción de Cu^{2+}	57
5.4.2	Extracción de benzotiofeno	60
5.4.3	Extracción de asfalteno	63
6.	CONCLUSIONES	65
7.	BIBLIOGRAFÍA	67

RESUMEN

Gracias a los avances tecnológicos los procesos industriales han incrementado de manera significativa aportando una gran cantidad de productos útiles para la vida diaria. Sin embargo, la mayoría de los procesos emplean disolventes orgánicos en grandes proporciones, los cuales conllevan a importantes problemas ambientales, altos costos de producción y la implementación de medidas de seguridad más estrictas por cuestiones de volatilidad, inflamabilidad y toxicidad.

Por estas razones, la presente investigación se centra en el diseño computacional de un nuevo tipo de disolventes llamados Disolventes Eutécticos Profundos (DES), los cuales son excelentes candidatos para reemplazar a los disolventes convencionales en los procesos de extracción líquido-líquido. Las principales características de estos disolventes son la no volátil y la enorme variedad de disolventes que se pueden obtener combinando distintos compuestos.

Los modelos se realizaron en el programa Avogadro mediante la simulación de compuestos aceptadores y donadores de enlaces de hidrógeno. De cada componente se construyó una molécula y se establecieron los campos de fuerza. Luego se adicionaron múltiples moléculas a la simulación para optimizar la geometría de los componentes con el propósito de identificar la posible formación de una red de enlaces de hidrógeno, lo cual da lugar a un DES.

El primer modelo exitoso se basó en moléculas de tiourea/etilenglicol, dando como resultado un DES hidrofílico. Luego, se diseñó un disolvente conformado por mentol y ácido decanoico, esta vez, dando lugar a un disolvente hidrofóbico. Este modelo se empleó para realizar pruebas de extracción de un catión de Cu^{2+} , al cual se le agregaron moléculas de trihexilamina en calidad de ligante, para hacer más eficiente la extracción.

Con los modelos de ácido hexanocio/ácido octanocio se demostró que, para la extracción de compuestos sulfurados, es necesario emplear aceptores de enlaces más especializados. Por último, para el modelo de docosano/asfalteno, se determinó que cuando una molécula interfiere en la estructura del DES, la parte donadora de enlaces de hidrógeno se debilita, afectando las interacciones intramoleculares del disolvente, provocando que la viscosidad del fluido disminuya e impidiendo la formación de un DES.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la mayoría de los procesos industriales emplean una gran variedad de disolventes orgánicos, los cuales conllevan a importantes problemas medioambientales, altos costos de producción y la necesidad de implementar medidas de seguridad debido a la volatilidad, inflamabilidad y toxicidad. Por ello, surge la necesidad de contar con una nueva generación de disolventes que sean capaces de sustituir a los disolventes convencionales y que a su vez tengan las características de ser seguros y rentables.

Los líquidos iónicos (ILs) y los disolventes eutécticos profundos (DES) son excelentes candidatos para reemplazar los disolventes orgánicos en los procesos de extracción líquido-líquido. La ventaja de los DES sobre los disolventes tradicionales es que pueden ser hidrofóbicos y totalmente biodegradables, lo cual cumple con los principios de la Química Verde.

El empleo de disolventes biodegradables favorece en gran medida a industrias como la refinación de minerales y del petróleo, quienes utilizan una gran cantidad de disolventes para la eliminación de impurezas, lo cual tiene un gran impacto medioambiental.

1.1 Objetivo general

Diseñar disolventes eutécticos profundos hidrofóbicos mediante la búsqueda de información bibliográfica y el empleo de un programa de simulación molecular, con la finalidad de identificar la formación de un DES útil para extracciones líquido-líquido.

1.2 Objetivos particulares

- Identificar los compuestos donadores y aceptadores de enlaces de hidrógeno.
- Modelar los compuestos donadores y aceptadores de enlaces de hidrógeno en el programa Avogadro.
- Investigar la formación de enlaces de hidrógeno entre el donador y el aceptador de enlaces de hidrógeno en el programa Avogadro.
- Realizar pruebas de simulación para una posible determinación de la hidrofobicidad del disolvente eutéctico profundo diseñado.

1.3 Hipótesis

Mediante la simulación de aceptadores y donadores de enlaces de hidrógeno en el programa Avogadro y la subsecuente identificación de la cantidad de enlaces de hidrógeno entre los compuestos, se sientan las bases para la predicción de una formación exitosa de disolventes eutécticos profundos.

2. ANTECEDENTES

El cuidado del medio ambiente es uno de los temas que mayor relevancia ha tomado en los últimos años. Día a día, la sociedad científica es más consciente de los efectos negativos que provoca el empleo desmesurado de disolventes orgánicos y otras sustancias, por ello, se busca implementar diseños en ausencia de disolventes o en su defecto, sustituirlos por disolventes biodegradables. La meta es diseñar procesos más eficientes que requieran la menor cantidad de disolventes, para así minimizar el impacto al ambiente.

2.1 Química sostenible

En esta sección, se hablará sobre la importancia de conocer la química sostenible y su impacto en la vida diaria. Para comenzar, la palabra Green Chemistry (química sostenible), se utilizó por primera vez en 1998¹, y hace referencia a la iniciativa de la sociedad química para diseñar procesos y productos que logren ser respetuosos con la vida de los seres vivos y el entorno que los rodea, previniendo ante todo la contaminación.²

Los fundamentos de la química verde se dieron a conocer inicialmente por Paul Anastas y John Warner en su libro *Green Chemistry, theory and practice*.^{1,3} Desde entonces, la química verde es reconocida como una alternativa que intenta minimizar y/o erradicar los impactos en el medioambiente, los cuales son provocados por las actividades de los procesos industriales y la incorrecta disposición de los residuos, que en su mayoría son arrojados al entorno.⁴

Según la Environmental Protection Agency (EPA), el principal reto que debe cumplir la ciencia es hallar alternativas en las distintas etapas de los procesos industriales, los cuales deben ser responsables y amigables con el ambiente.³ Durante mucho tiempo, los principios de la química verde no fueron tomados en cuenta, sin embargo, hoy en día se busca que todas las etapas de producción a nivel industrial sean realizadas mediante procesos que eviten daños al ambiente y a los seres vivos.

El principal reto para la química será encontrar nuevas alternativas para realizar procesos más amigables, la fabricación de productos menos agresivos y reducir la emisión de sustancias peligrosas al ambiente para así minimizar los efectos negativos al entorno.⁴ Las nuevas opciones para la síntesis de compuestos se centran en la reducción de agentes contaminantes, empleando materias primas inofensivas, disolventes benignos para la salud y para el ambiente, además del uso de catalizadores económicos y reutilizables.

También, se busca promover el uso de disolventes no tóxicos, no inflamables y con nula emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés), los cuales son unos de los principales contaminantes del medioambiente.⁵ Una de las afecciones más grandes de estas industrias, tanto química como farmacéutica, son las implicaciones que conllevan sus procesos de producción, debido a la gran emisión de gases tóxicos y residuos peligrosos que impactan negativamente al entorno.

Algunas de las principales medidas que ya se están implementando en la industria consisten en el uso de reacciones con el mínimo o nulo requerimiento de disolventes, con el fin de ser lo más amigables posible con el ambiente y lograr no alterar el equilibrio natural. Debe existir armonía entre la química y la conservación del planeta, lo cual solo será posible mediante la optimización de los procesos realizados en las industrias y haciendo consciencia del impacto negativo que se genera al medio.²

En la gran mayoría de los procesos, el uso de los disolventes se emplea en una proporción mayor con respecto a la cantidad de producto final que se obtiene, de lo cual se puede recuperar solo un 50% a 80% de la cantidad empleada, el resto es vertido al ambiente.⁴ Lo anterior, pone a la química en una concepción desfavorable ante la sociedad, ya que en varias ocasiones se habla más de los aspectos perjudiciales y no tanto de los ventajosos.

Según Cann (2001), la química verde inició en los años noventa y desde entonces se ha preocupado por la creación de procesos químicos que minimicen o excluyan el empleo y obtención de sustancias peligrosas tanto para los seres vivos como para el ambiente, logrando a su vez el aprovechamiento sostenible de los recursos.²

Lo ideal, es que las industrias utilicen materias primas que sean renovables y biodegradables, catalizadores verdes y reutilizables, reacciones en medios acuosos y el empleo de disolventes alternativos. Los impactos ambientales que genera la industria química tanto a nivel local como mundial son altos, por ello, es necesario que los procesos sean modificados.

Las principales propuestas se basan en disminuir el uso de las materias primas, es decir, emplearlas de manera razonable, dejando y evitando el uso de materiales nocivos, cambiándolos por otros no peligrosos y tóxicos para renovar las condiciones de manipulación y gestión. Una de las tareas es asegurar que las etapas de producción sean lo más seguras posible, que se genere la menor cantidad de residuos y una correcta disposición de éstos.⁶

Dos ejemplos de la aplicación del concepto de química verde son presentados a continuación:

La compañía química farmacéutica UQUIFA⁶, ha logrado eliminar una gran cantidad de disolventes nocivos en el proceso de producción de fármacos antiinflamatorios y antiulcerativos. Por su parte, BASF desarrolló nuevos procedimientos de reacción para las síntesis de polímeros, empleando líquidos iónicos, un novedoso grupo de disolventes que se encuentran en desarrollo.⁷ Acciones como éstas promueven el empleo de nuevos productos químicos considerados amigables con el ambiente,⁷ además, se mejoran las condiciones de seguridad en el trabajo, disminuyen los costos de producción y se minimizan los riesgos.

La química verde se ve involucrada en distintos sectores, tales como el industrial, el gubernamental e inclusive en el aspecto social, ya que se deben tomar decisiones que favorezcan positivamente al medioambiente y el futuro de las siguientes generaciones.

Los disolventes orgánicos son quizá las sustancias químicas más empleadas en los sectores industriales, ya que están presentes en la preparación de los distintos productos como lo son: pinturas, lacas, adhesivos, barnices, tintas y productos de limpieza (desengrasantes); en procesos de síntesis química o para purificación y extracción de compuestos de distintos tipos de mezclas, entre muchas otras aplicaciones.⁸ Sin embargo, las regulaciones sobre el uso de disolventes son cada vez más estrictas, ya que la mayoría de los disolventes empleados son tóxicos, volátiles e inflamables, y por ello, tiene un importante impacto ambiental y tratamientos de residuos más complejos.

Dada esta situación, la comunidad científica realiza esfuerzos importantes para lograr sustituir algunos disolventes orgánicos por otros más seguros, ecológicos y accesibles. Algunos excelentes candidatos para el reemplazo de los disolventes convencionales son los líquidos iónicos (ILs, por sus siglas en inglés), los disolventes eutécticos profundos (DES, por sus siglas en inglés), fluidos supercríticos (FSC) y el agua.

2.2 El agua como disolvente

El agua es por excelencia el disolvente más conocido y empleado en la industria, ya que una gran cantidad de procesos se llevan a cabo en medios acuosos. Este preciado líquido tiene una larga lista de aplicaciones, tanto en la industria, en la naturaleza, como en aspectos tan importantes como lo es el cuerpo humano.⁹



Figura 1: Agua, el disolvente universal

El agua es un excelente disolvente debido a propiedades como la constante dieléctrica, la cual se define como la tendencia que tiene un disolvente a oponerse a fuerzas electrostáticas de atracción entre aniones y cationes. El valor de la constante dieléctrica del agua es de 80 a una temperatura de 20°C; al compararla con otro tipo de disolventes como el metanol con 33, la acetona con 24 y benceno con 2, es evidente porqué es uno de los mejores disolventes. Por este motivo, el agua es capaz de formar una gran cantidad de puentes de hidrógeno al combinarse con compuestos aceptores y donadores de enlaces de hidrógeno.¹⁰

El agua también tiene la capacidad de disolver sustancias no iónicas con carácter polar, como los azúcares, alcoholes, aldehídos, cetonas y aminoácidos, los cuales poseen grupos que fácilmente interaccionan por medio de puentes de hidrógeno, tales como grupo carboxilo, carbonilo, amino e hidroxilo.⁹ A pesar de la gran cantidad de aplicaciones que tiene el agua como disolvente, suele evitarse su empleo para algunas reacciones orgánicas, debido a la incompatibilidad del agua con los intermediarios de la reacción y por los procesos de hidrólisis de los reactivos.

En 1980, los científicos Rideout y Breslow² publicaron el primer artículo en donde se habla de la importancia y las ventajas de llevar a cabo reacciones orgánicas en medios acuosos. Ellos estudiaron las reacciones del tipo Diels-Alder, en las cuales

demonstraron un aumento significativo en la velocidad de reacción llevadas a cabo en este medio.²

El agua es considerada el disolvente universal o disolvente ideal, ya que es una sustancia con alta disponibilidad, no causa daños a la salud ni al medio ambiente y es económica. Desafortunadamente, el agua es también un líquido vital para la supervivencia de los seres vivos y por tal motivo, entran en juego disputas sobre su empleo.

2.2.1 Un recurso limitado

El agua es el recurso natural más empleado a nivel mundial. El principal problema asociado con este líquido se debe a que ha sido sobreexplotado; anteriormente se consideraba un recurso infinito y/o renovable, pero hoy en día la situación ha cambiado bruscamente. A pesar de que tres cuartas partes de la superficie terrestre está conformada por agua, la mayoría no es apta para el consumo humano.

Se estima que en el planeta hay alrededor de 1400 millones de km³ de agua, de los cuales el 97.2% es agua salada y de muy escasa utilidad para la población; el 2.15% está en los glaciares y casquetes polares. Lo restante es agua dulce, presente tanto en la superficie como en el subsuelo, lo cual representa menos del 0.7%¹¹.

La demanda de agua aumenta a cada instante. Alrededor del mundo hay por lo menos treinta países que sufren escasez de agua y más de mil millones de personas carecen de acceso suficiente a agua potable.¹² Estudios declaran que para el año 2025, dos tercios de la población mundial sufrirán una grave escasez de agua. Según el Banco Mundial, «las guerras del próximo siglo estarán relacionadas con el agua».¹³

Extraer agua dulce de la superficie terrestre resulta cada vez más difícil, debido a que la demanda de consumo va en aumento y es casi imposible satisfacer esta necesidad por completo. También, hay que sumar los efectos que se tendrán sobre el ciclo hidrológico y la disponibilidad de agua dulce por la falta de lluvias, la alta evaporación del agua debido al calentamiento global y la contaminación provocada por los procesos industriales.

Por poner algún ejemplo, en México, principalmente en la zona maquiladora, el agua potable es abarcada principalmente por las grandes industrias, lo cual provoca una grave escasez, a tal grado que los niños beben, desde temprana edad, refrescos y bebidas azucaradas. Además, debido a la contaminación del agua potable, la población es más susceptible a sufrir enfermedades como diarrea y cólera, que causan la muerte de por lo menos 15 millones de niños cada año.¹¹

Factores como el crecimiento de la población, la industrialización, urbanización e intensificación de la agricultura aumentan la demanda de recursos hídricos, y con ello se incrementa la contaminación de más litros de agua.^{13,14}

Afortunadamente, gracias a los avances tecnológicos, existen procesos que permiten limpiar y purificar el agua, dándole la calidad requerida para un uso concreto, sin embargo, como el agua cada vez está más contaminada, los costos para su tratamiento son elevados y el proyecto deja de ser viable.¹³

Controlar el uso del agua es un tema fundamental para lograr y orientar la gestión del recurso hídrico. Es por ello, que surge la necesidad de mirar hacia un nuevo horizonte y comenzar a reemplazar el agua en los procesos y en su lugar emplear otros medios de reacción.

2.3 Fluidos supercríticos

Tanto el uso de los disolventes convencionales como el del agua representa un problema bastante grande. Para empezar, el empleo de los disolventes comunes trae consigo problemas principalmente ambientales como de salud pública, ya que, en su mayoría, estos disolventes son volátiles, tóxicos e inflamables. Por su parte, el uso del agua como medio de reacción es un tema social bastante complicado, ya que la contaminación que sufre este líquido al emplearse en la industria hace difícil que se pueda limpiar, y para lograrlo se requieren de procesos y tratamientos bastante costosos. Debido a estos inconvenientes, la comunidad científica se encuentra en la búsqueda de alternativas de disolventes que sean amigables con el ambiente, económicos y de fácil disposición al finalizar el proceso. En el sector alimenticio, por ejemplo, se han dejado de emplear disolventes orgánicos y en su lugar se optó por implementar tecnología de fluidos supercríticos.¹⁵

El concepto de los fluidos supercríticos data desde hace más de 200 años. Fue Cagniard de la Tourin quien habló por primera vez sobre el fenómeno que ocurre en la fase líquida al calentar líquidos en recipientes cerrados; para 1869 Andrews definió el punto crítico y determinó los primeros valores de temperatura y presión críticas para el dióxido de carbono.¹⁶ Además, procesos industriales como las síntesis del amoníaco, del metanol o del etileno se llevan a cabo solo en condiciones supercríticas, ya que se obtienen mejores condiciones de reacción.¹⁵

Un fluido supercrítico (FSC) es aquel fluido que se encuentra a una temperatura y presión por arriba de los valores del punto crítico, dando lugar a un fluido líquido-gaseoso, es decir, se puede difundir como un gas (efecto llamado efusión), y disolver sustancias como un líquido (disolvente).¹⁶

Los fluidos supercríticos son una tecnología muy novedosa, ya que se tiene la posibilidad de modificar propiedades fisicoquímicas tales como densidad y difusividad, lo cual posibilita la optimización de las condiciones en que se llevará a cabo un proceso de separación o reacción, permitiendo obtener productos “a la medida” que cumplan las especificaciones deseadas.^{16,17} La figura 2 presenta el diagrama de fases que rige el comportamiento de un fluido supercrítico.

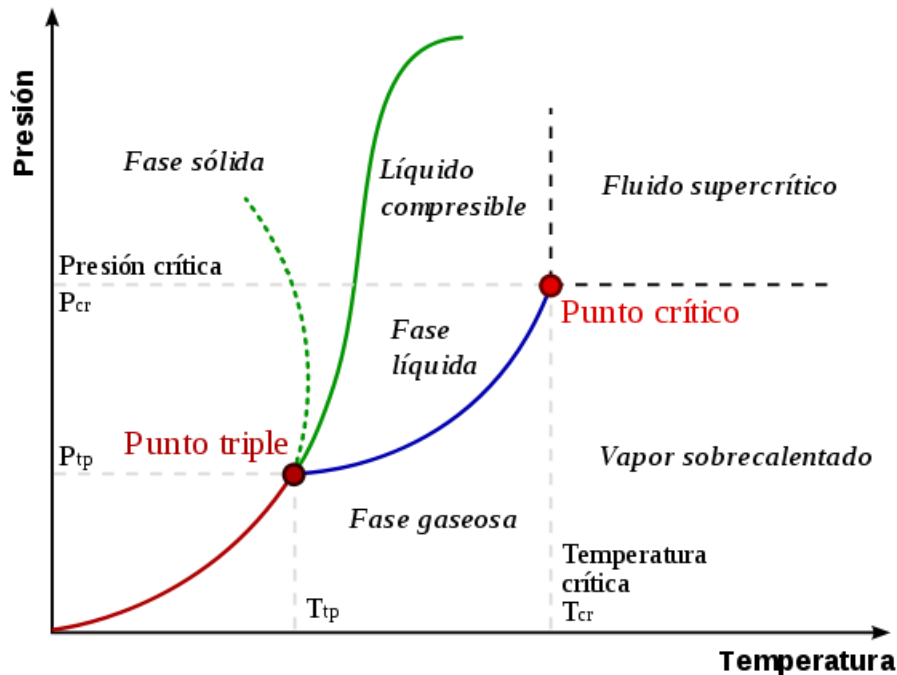


Figura 2: Diagrama de fases de fluidos supercríticos

La tecnología de los FSC tiene grandes aplicaciones en la industria alimentaria, logrando la creación de procesos en condiciones favorables, tanto desde el punto de vista del producto como hablando en términos medioambientales, lo cual cumple con varios postulados de la química verde.¹⁶

Algunas de las principales aplicaciones son la descafeinización del café en grano y del té, la extracción de distintos tipos de aromas y colorantes y en el proceso de extracción de lúpulo para la elaboración de cerveza.¹⁵ También, se emplean a manera de disolventes en procesos de separación, preparación de distintos materiales, en reacciones homogéneas y heterogéneas.¹⁵

Uno de los FSC más empleado en la industria alimentaria es el dióxido de carbono (CO_2) debido a sus características de no ser tóxico, no corrosivo, no inflamable, ni contaminante.¹⁷ Su principal característica es que permite llevar a cabo procesos en condiciones suaves y su poder de disolución es fácilmente manipulable variando la presión y la temperatura de trabajo.¹⁸

La utilidad de los FSC como sustitutos a los disolventes tradicionales, se basa no sólo en las propiedades físicas favorables ya mencionadas, sino también en las nuevas regulaciones respecto al uso de disolventes ambientalmente peligrosos.^{16,18}

En las últimas décadas, se ha promovido el reemplazo de los disolventes orgánicos por disolventes verdes, cuya principal característica es que sean renovables y que no generen residuos. Estas tendencias se refuerzan debido a la necesidad de generar procesos más limpios y con mejor calidad nutricional y organoléptica, así como que garanticen la seguridad de los productos alimentarios obtenidos.¹⁵

El empleo de los FSC es considerado una tecnología limpia por reemplazar los disolventes convencionales y obtener productos de alta calidad, sin que exista degradación de sus componentes y por ser libres de disolventes.

2.4 Una nueva oportunidad para la química

Actualmente, la industria química está sometida a una gran presión social ya que requiere dar soluciones a los problemas ambientales que ocasionan los disolventes convencionales, los cuales poseen altos valores de volatilidad, toxicidad e inflamabilidad. Estas características se describen a continuación.

El carácter volátil de los disolventes provoca que se evaporen rápidamente en el aire, alcanzando altas concentraciones de vapores tóxicos e inflamables. Los principales riesgos a los cuales se está expuesto son a la inhalación de estos gases, tanto vía respiratoria como cutánea.¹⁹ Cuando se tiene contacto directo con la piel, los vapores pasan a la sangre, causando intoxicación. Una vez que se introducen en el organismo, tienen afinidad con los tejidos grasos y no suelen disolverse en agua, provocando graves problemas a la salud.¹⁹ Además, la gran mayoría de los disolventes son inflamables y explosivos, lo que representa otro tipo de riesgo hablando en términos de seguridad tanto en el manejo como el almacenamiento.^{8,19}

Por otra parte, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera provocan serios problemas para el medio ambiente. Algunos COVs contribuyen a la degradación de la capa de ozono atmosférico, como es el caso de los CFCs y los HCFCs.¹⁹ Estas sustancias ya están prohibidas dentro del marco del Protocolo de Montreal.²⁰

Debido a estas desventajas se requiere el desarrollo de nuevos tipos de disolventes. Estos disolventes son, por ejemplo, los líquidos iónicos y los disolventes eutécticos profundos. Las principales razones que justifican el interés por descubrir nuevos

disolventes derivan de dos propiedades: la no volátil y la enorme variedad de disolventes que se pueden obtener combinando distintos compuestos.

Una de las propiedades más importantes de los ILs, es su baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas. Dado que su volatilidad es muy pequeña, se les considera disolventes no volátiles.²¹ Tanto los líquidos iónicos como los disolventes eutécticos profundos son disolventes que pueden sustituir a los compuestos volátiles.

Existen una gran cantidad de líquidos iónicos en desarrollo, entre seiscientos y setecientos, de los cuales muchos encuentran su principal aplicación en la industria.²² Cada uno de estos líquidos iónicos tiene propiedades específicas, dependen del anión y del catión que lo configuran.²³

Los líquidos iónicos son compuestos constituidos por iones que contienen al menos un componente orgánico con puntos de fusión inferiores a los 100 °C. Los cationes y aniones que los conforman son de tamaños y simetrías muy diferentes, por tal motivo tienen un empaquetamiento poco eficaz, provocando fuerzas atractivas débiles y puntos de fusión más bajos.²⁴

Los ILs son llamados disolventes de diseño, ya que al modificar las estructuras de sus iones se pueden conseguir un número importante de combinaciones diferentes.²³ Cada reacción química tiene características específicas por lo que su ejecución en condiciones óptimas implica encontrar y sintetizar el disolvente apropiado.

Los disolventes eutécticos profundos (DES), son un nuevo tipo de disolventes que tienen grandes ventajas como sustitutos de disolventes orgánicos, ya que son amigables con el ambiente frente al uso de COVs.²⁵ Las mezclas eutécticas son categorizadas como sostenibles porque presentan una alta biodegradabilidad y, además, el impacto ecológico de síntesis es mínimo.² Al igual que en los ILs, éstos también pueden cambiar sus propiedades al modificar su formulación, lo cual hace que sean muy versátiles.²⁵ Estas características hacen más grande el interés por desarrollar DES, buscando sustituir a los disolventes orgánicos tradicionales.

Los DES tienen aplicaciones en áreas como la electroquímica, catálisis y extracción de metales, entre otros. Su proceso de obtención se realiza de manera simple. Además, los DES se caracterizan por ser biodegradables, renovables, económicos, benignos y con una amplia capacidad de constituir mezclas eutécticas por medio de interacciones de puentes de hidrógeno.²⁶

La selección de un disolvente como medio de reacción depende de las siguientes características:²⁷

- Rango de temperatura de operación.
- Solubilidad de reactivos, catalizadores y productos de reacción.
- Comportamiento medioambiental.

También, es importante considerar aspectos como seguridad, pureza y costos de operación. Estas características ayudarán a seleccionar adecuadamente el disolvente a emplear en el proceso.

El uso de los disolventes se hace presente en muchos procesos alrededor del mundo, desde la industria química, la farmacéutica y hasta el área alimenticia.⁹ Este interés social por la alimentación y la salud, junto con las exigencias legales de restringir el uso de disolventes orgánicos (tóxicos), está obligando a que los procesos industriales sean más novedosos, empleando tecnologías limpias y evitando generar residuos, con el fin de no alterar las propiedades nutricionales y sensitivas de los alimentos procesados.¹⁷

3. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordará la teoría y el desarrollo de nuevos tipos de disolventes, ya que hasta el siglo XIX el único medio líquido en el que se efectuaban las reacciones químicas era el agua. La mayoría de las reacciones dependían completamente de la solubilidad de los reactivos en el agua.

Gran parte de los productos que aportaba la industria química se limitaban a aquellos que podían producirse a partir de materias primas en estado sólido o de reactivos solubles en agua. Fue gracias a la aparición de los disolventes clorados, que se inició el estudio y empleo de reacciones en medios no acuosos.²⁸ Así, se dio pauta a emplear disolventes como amoníaco líquido, fluidos supercríticos y compuestos perfluorados, que permitieron llevar a cabo procesos de fabricación más elaborados.²⁹ Todos estos medios líquidos de reacción tienen una característica común: son disolventes moleculares.

3.1 Disolventes convencionales

Un disolvente es una sustancia que permite la dispersión de otra en su seno, es decir, es el medio dispersante de la disolución.³⁰ En su gran mayoría son utilizados a nivel industrial, laboratorios y dentro de los hogares. Desafortunadamente, muchos de los disolventes que se utilizan son compuestos de naturaleza orgánica

y sus principales características es que son compuestos volátiles, tóxicos e inflamables. Principalmente se les utiliza como agentes de limpieza para disolver la suciedad y las grasas, como medio de dispersión, modificador de la viscosidad de otras sustancias, agente tensoactivo y para la purificación de compuestos químicos.³¹

Los disolventes se clasifican en distintas clases, de acuerdo con sus propiedades y su estructura molecular: disolventes polares, disolventes apolares, disolventes orgánicos e hidrocarburos. En los siguientes puntos, se habla de cada uno de ellos.

3.1.1 Disolventes polares

Los disolventes polares son sustancias en las cuales la distribución de la nube electrónica es asimetría, por lo tanto, la molécula presenta dos polos: un polo positivo y otro negativo.²⁷ Dentro de este grupo se encuentra la siguiente subdivisión:

- Polares próticos: son disolventes polares que en su estructura hay un enlace del tipo O-H o N-H. En la figura 3, se presenta la molécula del agua, la cual es un ejemplo de este tipo de disolventes.
- Polares apróticos: son disolventes que no pueden formar enlaces entre átomos de O-H ni N-H, por tal motivo, estos átomos no pueden donar ni aceptar electrones, lo que imposibilita la formación de enlaces. La acetona es un ejemplo de este tipo de disolvente y su estructura se observa en la figura 4.

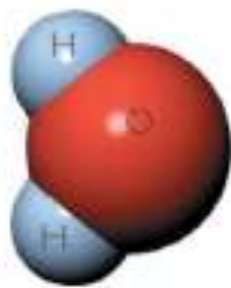


Figura 3: Molécula de agua

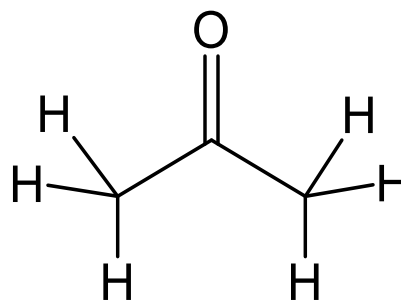


Figura 4: Estructura de la acetona

3.1.2 Disolvente apolares

Son sustancias orgánicas en las cuales la distribución de la nube electrónica es simétrica, por ello, carecen de polaridad, por lo que se habla de sustancias con dipolos permanentes.²⁷ Estos son capaces de disolver sustancias no solubles en agua.²⁷ En las figuras 5, 6 y 7 se pueden ver algunos ejemplos de disolventes apolares.

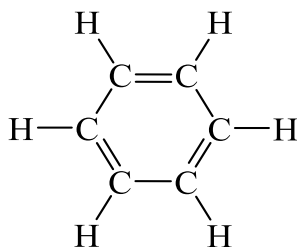


Figura 5: Estructura del benceno

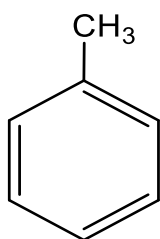


Figura 6: Estructura del tolueno

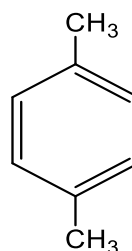


Figura 7: Estructura del xileno

3.1.3 Disolventes orgánicos

Este tipo de disolventes son compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés), o COV (por sus siglas en español), que son empleados principalmente como limpiadores, para disolver materias primas, productos o residuos, entre otras aplicaciones.

3.1.4 Hidrocarburos

El carbono e hidrógeno son los principales átomos que conforman este tipo de disolventes.³² Su manera de reaccionar se basa en la sustitución de un hidrógeno por un determinado grupo funcional, o bien, por átomos de elementos halógenos, como el flúor o el yodo. Dentro de este tipo se encuentran los simples y los derivados.

Los simples:

- De cadena abierta saturados
- Cíclicos saturados
- Cíclicos no saturados

Los derivados: estos reemplazan un hidrógeno por cierto grupo funcional, que pueden ser los siguientes:

- Alcoholes
- Éteres
- Ésteres
- Aldehídos
- Cetonas

Las principales razones por las cuales se emplean los diversos tipos de disolventes son las siguientes:

- Las reacciones se llevan a cabo de manera más rápida cuando se disuelven los reactivos, debido al fenómeno de difusión. En algunos casos, el disolvente puede ser el exceso de uno de los reactivos.
- Tienen un efecto positivo sobre la velocidad y/o selectividad de la reacción.
- El disolvente actúa como un medio de transferencia de calor, ya que se reducen los gradientes térmicos en un recipiente de reacción, permitiendo una reacción más segura.

En la mayoría de los casos, el disolvente establece el estado físico de la disolución y por lo general se encuentra en una mayor proporción con respecto al soluto. Las moléculas de un disolvente ejercen su acción al interactuar con las del soluto y rodearlas; este efecto se conoce como solvatación.²⁹

Los disolventes facilitan mucho los procesos químicos, sin embargo, también traen consigo algunos inconvenientes, por ejemplo, el gran impacto ambiental y los efectos a la salud de los seres vivos, esto debido a que son tóxicos, tienden a evaporarse con facilidad y requieren de más etapas de separación entre el disolvente y el producto final.³³

Al evaporarse, los disolventes orgánicos llegan a la atmósfera y entran en contacto con el ozono troposférico, el cual es un peligroso contaminante que causa graves problemas de salud, tales como alergias, asma y enfermedades respiratorias, así

como daños a la vegetación y los cultivos.³⁴ Otra gran desventaja del uso de disolventes orgánicos, es que tanto sus envases de contención, trapos o cualquier otro material que se emplee para su aplicación son considerados residuos peligrosos y deben ser tratados conforme a los protocolos establecidos.³⁵ Por ello, cada vez hay mayores exigencias ambientales, que promueven la necesidad de sustituir el uso de disolventes orgánicos por otros productos o procesos más sostenibles.

3.2 Líquidos iónicos

Desde hace tiempo, el empleo de una fase líquida constituida por iones se limitaba a procesos llevados a cabo a altas temperaturas y se basan principalmente en la fusión de sales. A partir del descubrimiento de compuestos iónicos con temperaturas de fusión inferiores a los 100°C, se dispuso de una nueva familia de disolventes con grandes ventajas frente a los disolventes orgánicos convencionales, tanto para la síntesis de compuestos orgánicos como para la extracción de determinados componentes de una mezcla.³⁶

La bibliografía científica reserva el término líquido iónico (IL) para designar a los compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (límite superior de 100°C). La primera referencia conocida data de 1914 cuando Walden sintetizó el nitrato de etilamonio³⁷ $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ con punto de fusión de 12°C, presentada en la figura 8.

También determinó que la baja temperatura de fusión fue el resultado de reducir la asociación iónica entre las moléculas, al sustituir un catión inorgánico por un catión orgánico. Posteriormente, en 1948 surgió el desarrollo de ILs formados por iones cloroaluminatos; Hurley y Weir descubrieron que se pueden sintetizar sales que son líquidas a temperatura ambiente.^{38,39}

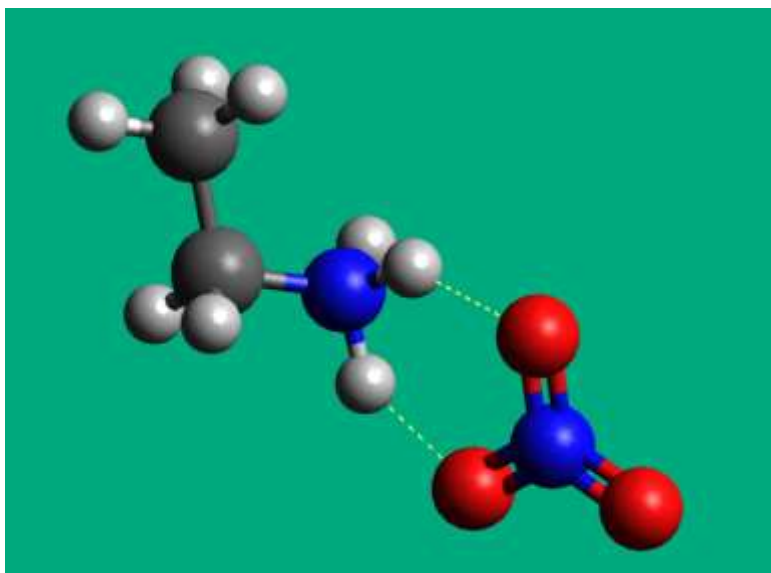


Figura 8: Estructura química de nitrato de etilamonio

Para el año de 1992, Seddon, Hussey y Chauvin⁴⁰ propusieron la definición moderna de los líquidos iónicos. Estos científicos fueron reconocidos por descubrir ILs estables en aire y agua que actualmente son considerados como líquidos iónicos de segunda generación. De la misma forma, en 1998, Jim Davis⁴⁰ obtuvo la tercera generación de ILs conocidos como de Tarea Específica.

El requisito principal que debe cumplir cualquier disolvente iónico es que se adapte a las condiciones en las que se desea realizar una reacción química.⁴¹ Esto implica que debe ser líquido a la temperatura de operación y que no debe reaccionar, ni alterarse en presencia de los reactivos u otras sustancias presentes en el medio de reacción.

Las propiedades más importantes de los líquidos iónicos son su baja presión de vapor, baja volatilidad, bajo punto de fusión, alta estabilidad química y térmica, y que se pueden reciclar fácilmente.^{38,42} Además, la posibilidad de modificar químicamente la parte catiónica casi infinitamente ofrece a los químicos una amplia gama de ILs que exhiben diferentes propiedades físicas según sea el requerimiento de reacción.

De manera general, hay dos tipos de líquidos iónicos: los líquidos iónicos próticos (PIL, por sus siglas en inglés) o sales de Brønsted y los líquidos iónicos apróticos (AIL, por sus siglas en inglés) o convencionales. La diferencia entre ambos radica en su forma de obtención y la estructura química.^{39,23}

Los líquidos iónicos próticos se forman mezclando ácidos y bases de Brønsted. La síntesis química es simple y de bajo costo de producción. Consiste en la transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted hasta una base del mismo tipo, de tal manera que se abre la posibilidad de intercambiar un protón capaz de formar enlaces de hidrógeno.³⁹ Estos ILs se sintetizan en proporciones estequiométricas.

Para su síntesis se utilizan compuestos de amina con ácidos orgánicos como el ácido fórmico o ácido propanoico. Los PILs basados en aminas terciarias se conocen como ILs pseudoproticos.⁴³ Un ejemplo de este tipo de líquido iónico se presenta en la figura 9.

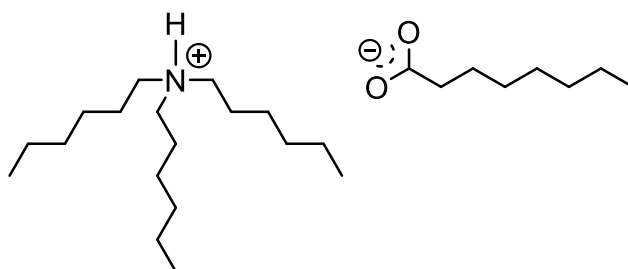


Figura 9: Octanoato de trihexilamonio

Por su parte, los AILs se constituyen por la combinación de un catión heterocíclico, como un alquilimidazolio, y un anión orgánico o inorgánico, como un metasulfonato o un nitrato.²³ La síntesis de un AILs se inicia con la formación de un catión precursor mediante una reacción de cuaternización, para posteriormente realizar una reacción de intercambio aniónico, que ocurre por metátesis, o una reacción con ácido de Lewis.

La reacción de metátesis consiste en el intercambio de iones en una disolución que contiene dos pares iónicos, para dar como resultado un par de iones termodinámicamente estables.^{23,44} El Bis (trifluorometilsulfonil) imida de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM NTf2) es un ejemplo de este tipo de líquido iónico, cuya estructura se presenta en la siguiente figura.

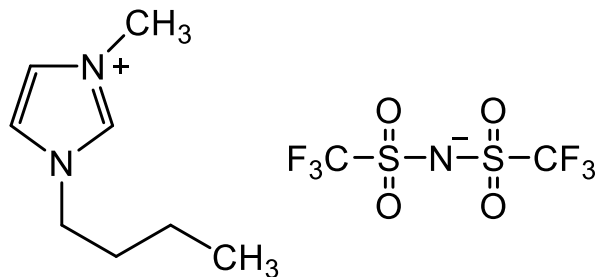


Figura 10: Estructura de Bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-butil-3-metilimidazolio (EMIM NTf2)

Existe otro tipo de líquidos iónicos llamados líquidos iónicos de tarea específica (TSILs, por sus siglas en inglés),²⁷ ya que se pueden diseñar según su aplicación en los procesos. Es posible modificar tanto la parte catiónica como la aniónica, lo cual les permite desarrollar una tarea específica. En la figura 11 se presentan algunos ejemplos de tareas que se pueden especificar. Esta funcionalidad les permite actuar como medio de reacción, pero también como reactivo o catalizador en algunos procesos.²³

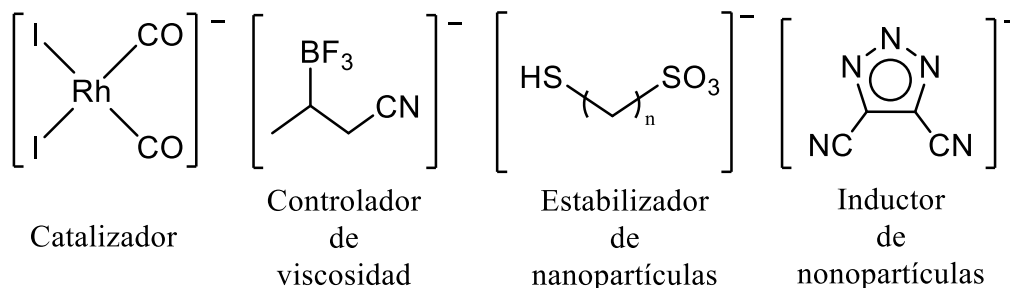


Figura 11: Ejemplos de tareas específicas de TSILs

Finalmente, los líquidos iónicos bifuncionales son aquellos en los que aparecen varios grupos funcionales en su estructura y que, por lo tanto, pueden desarrollar diferentes papeles en el transcurso de un proceso.⁴⁵ Se emplean principalmente en síntesis de materiales, en reacciones de catálisis orgánica y procesos de extracción.

En términos de hidrofobicidad, se encuentra directamente relacionada con las estructuras de los ILs. Cuanto más corta sea la longitud de la cadena de carbono, mayor será la hidrofilia de los ILs.⁴⁶

A diferencia de las sales tradicionales, en los ILs el catión y el anión presentan tamaños y simetrías muy diferentes lo que contribuye a su estado líquido a temperaturas inferiores. Al estar conformados por iones asimétricos, las fuerzas de

atracción entre el catión y el anión son más débiles en comparación con las fuerzas que intervienen en las sales fundidas.²³ Para los ILs, las fuerzas débiles, enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals son de gran importancia.³⁹ Además, debido a su naturaleza iónica y a su composición, los líquidos iónicos son capaces de disolver compuestos polares, no polares, orgánicos, inorgánicos y materiales poliméricos.

Una de las desventajas de un IL es su costo de producción, generalmente son más costosos que los disolventes tradicionales. Su costo puede reducirse utilizando materiales económicos fácilmente disponibles para su síntesis, como el ácido decanoico y el ácido oleico. El primero se puede encontrar en grandes cantidades en la leche,⁴⁷ mientras que el ácido oleico es un componente importante del aceite de oliva.^{33,48}

Otra desventaja es que se requieren ILs con alta pureza, ya que las impurezas, incluso en pequeñas cantidades afectan sus propiedades físicas. Además, su síntesis es poco respetuosa con el medio ambiente, ya que en general se requiere una gran cantidad de sales para intercambiar completamente los aniones. Estos inconvenientes dificultan su aparición industrial.⁴⁹

3.3 Líquidos iónicos en extracciones líquido-líquido

La extracción líquido-líquido implica la separación de dos fases líquidas, las cuales son inmiscibles o parcialmente inmiscibles entre sí. Esta técnica tiene la finalidad de aislar alguna sustancia de interés, lo cual se logra por medio del control de la selectividad del proceso y funciona tanto para pequeñas como grandes cantidades.

Para llevar a cabo la extracción, se utiliza un disolvente en el que uno o más componentes de la mezcla sean solubles o posean afinidad por él. El líquido más denso se sitúa en la parte baja del recipiente, y el menos denso se coloca en la parte superior. El procedimiento se lleva a cabo en tres etapas:

1. Contacto de la mezcla con el disolvente.
2. Separación física de las fases resultantes.
3. Separación y recuperación del disolvente de cada componente.

Este proceso es utilizado para la separación de hidrocarburos en la industria del petróleo y recuperación de trazas de metales como hierro, níquel, cobalto y magnesio.⁵⁰

La extracción líquido-líquido tradicional incorpora el uso de disolventes orgánicos volátiles.⁵¹ Algunos disolventes son considerados dañinos, tal es el caso del

benceno y el tolueno, que son considerados cancerígenos. Por estas razones, cada vez hay más investigaciones relacionadas con el uso de ILs para sustituir a los disolventes peligrosos por otros más amistosos tanto para el ambiente como para los seres vivos.²⁴

3.4 Disolventes eutécticos profundos

Un nuevo tipo de disolventes son los llamados disolventes eutécticos profundos (DES), los cuales están formados a partir de compuestos aceptores y donadores de enlaces de hidrógeno. Sus principales características son poseer un punto de fusión inferior al de los componentes puros, una baja volatilidad, ser poco tóxicos, biodegradables, de bajo costo y excelentes propiedades de solvatación.⁴⁷ Estas propiedades son similares a las de los líquidos iónicos a temperatura ambiente. Además, la conductividad y viscosidad de estos líquidos está controlada por movilidad de iones y la disponibilidad de huecos de dimensiones adecuadas

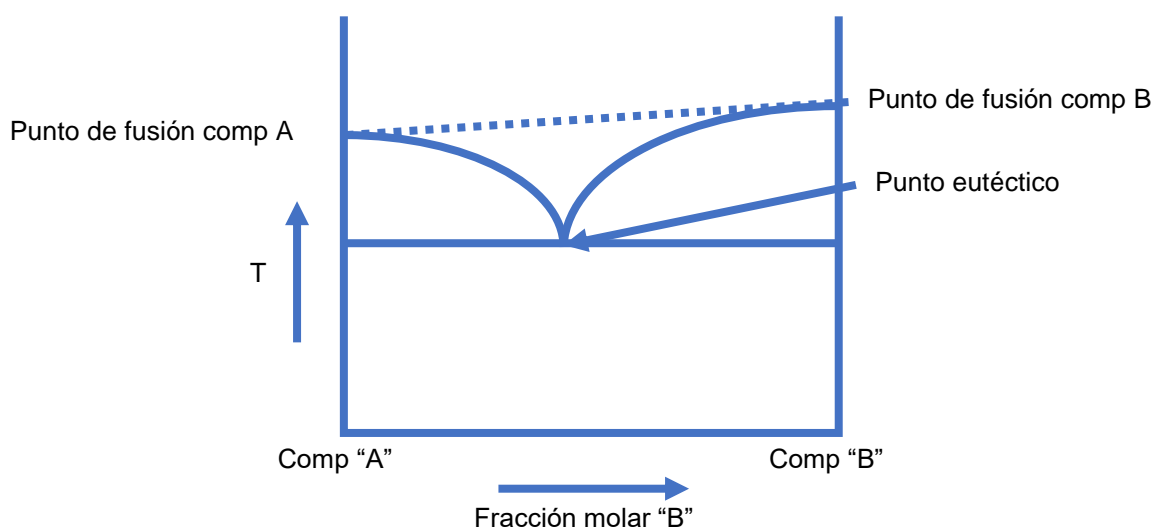


Figura 12: Diagrama de fases de un disolvente eutéctico profundo

Un disolvente eutéctico profundo tiene un punto de fusión más bajo que los puntos de fusión de los compuestos que forman el disolvente (punto eutéctico). En la figura 12 se muestra un diagrama de fases de un disolvente eutéctico profundo.^{33,43}

Los DES consisten en una mezcla eutéctica entre dos compuestos diferentes. El punto de fusión de la mezcla eutéctica es menor que el punto de fusión de los compuestos separados.⁵² Se forman mediante enlaces de hidrógeno entre dos o tres compuestos diferentes³⁴, por ejemplo, entre una variedad de sales de amonio cuaternario y ácidos carboxílicos. Las propiedades físicas se ven afectadas significativamente por la estructura del ácido carboxílico. En función de la naturaleza

de los compuestos de partida, se pueden encontrar DES hidrofílicos e hidrofóbicos.^{33,53}

Los disolventes eutécticos son excelentes candidatos para reemplazar los disolventes orgánicos convencionales en una variedad de aplicaciones y procesos de separación líquido-líquido⁴³ y sólido-líquido, separaciones de iones metálicos y para realizar extracciones líquidas de fases acuosas, como efluentes industriales y caldos de fermentación.⁵⁴ También tienen un gran potencial para áreas como la electroquímica, nanotecnología, estabilización de ADN, química de materiales, catálisis, y síntesis orgánica, entre otros.⁵⁵

La formación de un DES es sencillo, ya que no se generan subproductos y no se requieren etapas de purificación, por lo que su huella ecológica es idónea. Además, la alta solubilidad de los componentes del DES en agua, genera una nueva capa orgánica líquida con solo los productos orgánicos, precipitando estos en algunos casos, por lo que el tratamiento final de las reacciones llevadas a cabo en DES es muy simple y económico.

Una de las principales ventajas de los DES es su proceso sintético muy sencillo, que consiste en mezclar diferentes proporciones de dos o más componentes, hasta obtener un líquido con un punto de fusión menor que los materiales de partida.⁵⁵ Generalmente, los DES se preparan a partir de mezclas binarias de aceptores de enlaces de hidrógeno (HBA), como sales de amonio cuaternario combinadas con un donante de enlaces de hidrógeno (HBD), como un aminoácido, azúcar, alcohol o ácido carboxílico. Este proceso omite la necesidad de utilizar un disolvente adicional en su preparación resultando en un menor impacto ambiental.

Para que los disolventes eutécticos sean considerados solventes verdes tienen que cumplir diferentes criterios como disponibilidad, no toxicidad, biodegradabilidad, reciclabilidad, inflamabilidad y bajo precio entre otros.⁴⁹ A pesar de estas ventajas, las mezclas eutécticas tienen algunos inconvenientes. El mayor de ellos es su alta densidad y viscosidad, lo cual provoca un problema al emplearse a escala industrial, o bien, en su aplicación en química de flujo continuo. Sin embargo, este problema se puede solucionar con la adición de un tercer componente, como puede ser agua, ácidos carboxílicos, haluros, y la generación de mezclas ternarias eutécticas.⁵⁶

De manera general, existen cuatro tipos de disolventes eutécticos profundos, clasificados con base en sus propiedades y composición. En la tabla 1, se presenta la estructura característica de cada uno de ellos.

Tabla 1. Tipos de disolventes eutécticos profundos

Tipo de DES	Estructura
Tipo I	Sal orgánica + Haluro metálico
Tipo II	Sal orgánica + Haluro metálico hidratado
Tipo III	Sal orgánica + Donador de puentes de hidrógeno
Tipo IV	Haluro metálico + Donador de puentes de hidrógeno

Tipo I. Sal de amonio cuaternario - cloruro metálico

Los DES del tipo I contienen una sal de amonio cuaternaria, fosfonio o sulfonio y un haluro metálico. El uso del haluro metálico provoca que estos disolventes sean más caros en comparación con los otros tipos de DES, siendo esta la causa principal de que no sean tan empleados en el sector industrial.²³ La figura 13 presenta un ejemplo de este tipo de disolvente.

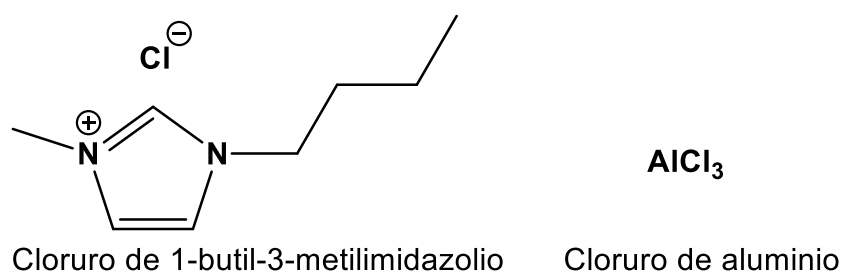


Figura 13: Ejemplo de DES tipo I

Tipo II. Sal de amonio cuaternario - cloruro metálico hidratado

Los DES tipo II son parecidos a los del tipo I, puesto que están formados por los mismos componentes, con la única diferencia de que se emplean haluros metálicos hidratados, lo que los hace más baratos, generando una amplia variedad de mezclas eutécticas a baja temperatura.²³ En la figura 14 se presenta un ejemplo de este tipo de DES.

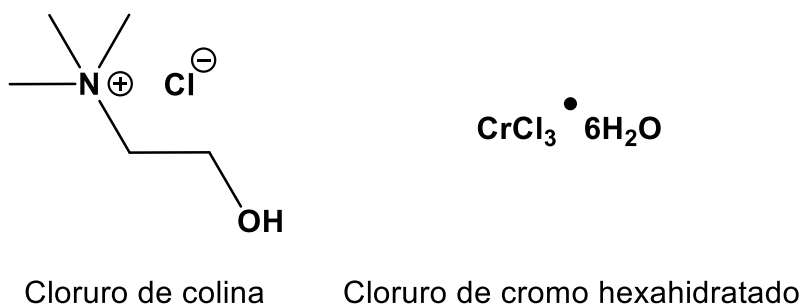


Figura 14: Ejemplo de DES tipo II

Tipo III. Sal de amonio cuaternario - donante de enlace de hidrógeno

Los DES tipo III son los más importantes debido a su fácil preparación y su potencial uso como disolventes sostenibles. Están formados por una sal de amonio cuaternario que interactúa con compuestos que tienen carácter donador de hidrógeno.

Se obtienen al mezclar un compuesto con carácter aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA), típicamente una sal con alto punto de fusión, como el cloruro de colina (ChCl), y una sustancia que actúe como dadora de enlaces de hidrógeno (HBD).⁴⁶ La adición del cloruro de colina permite que se formen enlaces de hidrógeno entre los dos componentes, de manera que la carga del anión se deslocaliza, disminuyendo la fuerza del enlace iónico entre el catión y el anión.²³ En la siguiente figura se muestran las interacciones entre los posibles componentes de un DES tipo III.

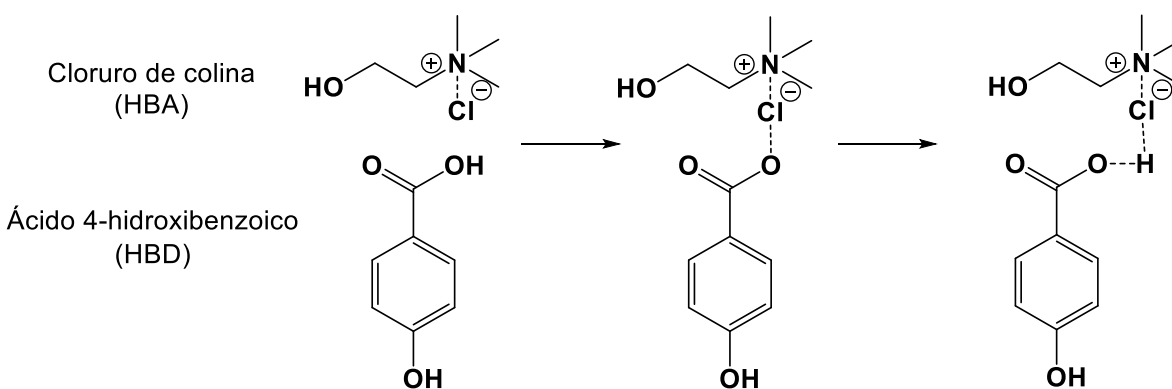


Figura 15: Interacción entre los posibles componentes de un DES tipo III

La nueva estructura está constituida por una gran red de enlaces de hidrógeno entre los componentes presentes en el medio, en donde existen huecos o agujeros. Esta estructura está menos ordenada, la cual resulta es una menor densidad.²⁸

Tipo IV. Hidrato de cloruro metálico - donante de enlaces de hidrógeno

Los DES de tipo IV se forman a partir de un haluro metálico anhidro y un donador de puentes de hidrógeno. Generalmente este tipo de DES emplea un ácido de Lewis o de Brønsted. En la figura 16 se observa un ejemplo de este tipo de disolvente.

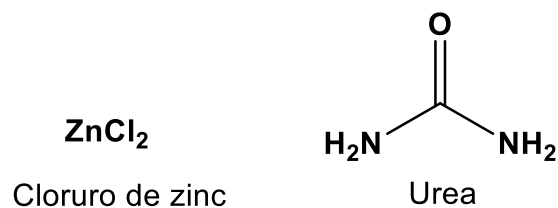


Figura 16: Ejemplo de DES tipo IV

Además de esta clasificación, es posible preparar DES de tareas específicas con diferentes propiedades fisicoquímicas como punto de congelación, viscosidad, conductividad y pH, según sea la necesidad por cubrir.⁵⁷ Dado estas posibilidades, los DES también son considerados como disolventes de diseño.

Debido a las ventajas que tienen los disolventes eutécticos profundos frente a los líquidos iónicos, los DES de tipo III son considerados como mejores sustitutos de los disolventes orgánicos convencionales. En la tabla 2 se muestra una comparación entre algunas propiedades de los líquidos iónicos y los disolventes eutécticos profundos.

Tabla 2. Comparación de propiedades de los líquidos iónicos y los disolventes eutécticos profundos

Propiedad	ILs	DES
Composición	Sales individuales	Mezclas
Naturaleza	Sales	Sales, azúcares, ácidos orgánicos, aminoácidos
Fuerza molecular	Fuerte	Débil
Fuerzas intermoleculares	Enlaces iónicos	Puentes de hidrógeno

3.5 NADES

Los disolventes eutécticos profundos naturales (NADES, por sus siglas en inglés) son líquidos iónicos con base biológica y disolventes eutécticos profundos formados por compuestos de origen vegetal.⁵⁸ Se definen como mezclas molares de compuestos naturales como los azúcares, ácidos orgánicos y aminoácidos, lo que les confiere la cualidad de ser considerados disolventes biodegradables.⁵⁹

Los puntos de fusión de estas mezclas son bastante más bajos que los de sus ingredientes individuales y muy por debajo de la temperatura ambiente.⁶⁰ Los

primeros artículos sobre los NADES se publicaron en 2011 y desde entonces crearon una buena expectativa con respecto a su uso potencial como disolventes verdes, capaces de reemplazar a los disolventes orgánicos convencionales en una amplia gama de aplicaciones.^{59,61}

Las investigaciones sobre los NADES evalúan la posibilidad de ser empleados en la extracción de compuestos bioactivos de fuentes naturales, como medio para reacciones enzimáticas o como vehículos de compuestos no solubles en agua para uso farmacéutico.⁶¹ Los NADES, se han propuesto como una alternativa novedosa debido a dos razones: sus ingredientes provienen de la naturaleza y porque cumplen un papel fisiológico importante en el medioambiente.^{58,59}

3.6 Sales fundidas

Es difícil diferenciar entre los conceptos de sales fundidas y líquidos iónicos, sin embargo, el término “sales fundidas” se emplea para identificar compuestos inorgánicos fundidos, formados por cationes y aniones.⁶² En cambio, una sal que es líquida incluso a temperatura y presión estándar se denomina líquido iónico a temperatura ambiente (RTILs, por sus siglas en inglés), aunque técnicamente, las sales fundidas son una clase de líquidos iónicos.⁶³

Las sales fundidas se utilizan ampliamente en aplicaciones que conlleva altas temperaturas, como lo es el tratamiento térmico, recocido de acero y almacenamiento térmico.⁶³ Las sales que se emplean están compuestas principalmente por fluoruro, cloruro, y sales de nitrato. La sal térmica más comúnmente utilizada en la industria es una mezcla binaria de nitrato de sodio al 60% y nitrato de potasio al 40% que se puede usar como líquido en un rango de temperatura de entre 260 °C a 550 °C.^{63,64}

Las sales fundidas tienen la ventaja de una temperatura de funcionamiento de alrededor de 538°C y nula presión de vapor.⁶⁵ Además, tienen la capacidad de reemplazar los aceites orgánicos o sintéticos en aplicaciones de transferencia de calor, sin embargo, aunque las sales fundidas ofrecen un gran beneficio, también pueden tener la característica indeseable de poseer puntos de congelamiento muy altos, que van desde los 120°C a 220°C.⁶² Estos altos puntos de congelamiento tienen un impacto en la posibilidad de utilizar estas sales fundidas en diferentes procesos que se llevan a cabo a temperaturas inferiores.

Las propiedades fisicoquímicas de las sales fundidas se asemejan mucho a las de las estructuras líquidas compuestas de cationes y aniones móviles a altas

temperaturas.⁶² Las interacciones coulombicas son las que se encargan de determinar la estructura y propiedades de las sales fundidas.⁶²

Las principales ventajas de las sales fundidas son su alta conductividad eléctrica, rápida cinética de electrodos, poca polarización y ventanas electroquímicas más amplias.^{66,67}

Los principales desventajas del uso de las sales fundidas son:

- Los reactivos fuertemente corrosivos, creán grandes desafíos en las celdas industriales altamente activas. La corrosión se puede controlar impulsando el potencial redox de la sal fundida.
- Los piropcesos actuales tienen una eficiencia de separación limitada, debido a la falta de resultados experimentales.
- Falta de desarrollos tecnológicos, principalmente los asociados con su seguridad, debido a que se deben emplear altas temperaturas para su fundición.

3.7 Diseño de ILs y DES mediante simulaciones

La nueva visión es encontrar compuestos que sean capaces de formar líquidos iónicos y disolventes eutécticos profundos que permitan a la comunidad científica poder sustituir a los disolventes convencionales y erradicar gradualmente los problemas que conlleva su empleo.

Primeramente, es necesario plantear simulaciones en softwares y después trasladarlas al laboratorio, a través de experimentos. Los programas de dinámica molecular, como Avogadro y Spartan, son excelentes herramientas para diseñar ILs y DES de acuerdo con los requisitos que demande el proceso.

Para el desarrollo de esta tesis, se empleará el programa de dinámica molecular llamado Avogadro.⁸³ Este programa permite visualizar la interacción entre los diferentes compuestos involucrados, calculando fuerzas de campo (force fields, en inglés) y mediante estas, le es posible predecir la formación de enlaces de hidrógeno a nivel molecular entre los componentes.

De cada componente se construye una molécula en el programa y subsecuentemente se comparan los resultados de dos diferentes algoritmos para la construcción de sus campos de fuerza: el “Universal Force Field” (UFF) o el “Merck

Molecular Force Field 94” (MMFF94).⁶⁸ Los resultados muestran además la optimización de la geometría de los componentes.

Cuando se establecen exitosamente los campos de fuerza, se adicionan múltiples moléculas de los diferentes compuestos, utilizando nuevamente los algoritmos “UFF” o “MMFF94” para optimizar la geometría de los diferentes componentes y para el desarrollo de campos de fuerza, con el propósito de identificar una posible formación de una red de enlaces de hidrógeno.⁶⁹

El Campo de Fuerza Universal “UFF” puede optimizar la geometría de todos los elementos, y funciona bien con materiales inorgánicos y organometálicos.⁶⁸ MMFF94 es particularmente adecuado para las simulaciones de compuestos orgánicos. Ha sido parametrizado específicamente para alcanos, alquenos, fenoles, ácidos carboxílicos, disulfuros, entre muchos otros más.⁶⁸ Por su parte, el Campo de Fuerza General Amber “GAFF” ha sido parametrizado específicamente para moléculas orgánicas con base en los átomos C, N, O, H, S, P, F, Cl, Br y I.

En el caso de los líquidos iónicos, los algoritmos se utilizan repetidamente para establecer si el IL se forma correctamente calculando las interacciones que existen entre los cationes IL y los aniones IL.

Para un DES, la propiedad clave es la formación de una red de enlaces de hidrógeno. Esta red se forma mezclando un aceptor de enlaces de hidrógeno y un donante de enlaces de hidrógeno. Las estructuras moleculares óptimas de estos compuestos se establecen utilizando los algoritmos UFF o MMFF94. Estos algoritmos también calculan si se forman enlaces de hidrógeno entre el aceptor y el donante de enlaces de hidrógeno.⁶⁸ Si se identifica una red de enlaces de hidrógeno, la formación de un DES es muy probable.

Una vez que se han establecido una serie de buenos diseños para IL y/o DES, los programas de dinámica molecular pueden utilizarse para investigar la posibilidad de utilizarlos para la extracción de contaminantes de fases acuosas. Primero, se inserta un contaminante en una simulación exitosa. Este paso se utiliza para determinar si existe una interacción entre el IL y/o DES y el contaminante. Si se detecta tal interacción, la simulación se ejecutará nuevamente en presencia de moléculas de agua. Si el contaminante se mueve de la fase acuosa al IL o DES, es muy probable que el IL o DES puedan extraer este contaminante.

Además, para comprobar el grado de hidrofobicidad del compuesto, se adiciona moléculas de agua en la simulación. Estas pruebas son utilizadas para determinar si el programa es adecuado para predecir si el IL o DES es hidrofóbico o hidrofílico.

3.8 El puente de hidrógeno

Los enlaces de hidrógeno tienen un gran impacto en nuestra vida cotidiana. Todo a nuestro alrededor está formado por enlaces de hidrógeno. Sin ellos, las grandes construcciones colapsarían, el agua de los océanos se evaporaría y la vida no sería posible.⁷⁰ Los enlaces de hidrógeno individualmente son débiles, pero cuando actúan unidos se vuelven mucho más fuertes.⁷⁰

Los químicos Hantzch y Werner fueron los primeros en darse cuenta de la existencia de una interacción intermolecular débil en agregados de moléculas de HCl y NH₃, en donde un átomo de hidrógeno interactúa a través de un enlace covalente con un átomo electronegativo. A este fenómeno le dieron el nombre de *nebenvalenz*, cuyo significado es “la menor valencia”. Para el año de 1912, Moore y Winmill demostraron la existencia del enlace de hidrógeno, al asignar al hidróxido de trimetilamonio la estructura de la figura 17.⁷⁰

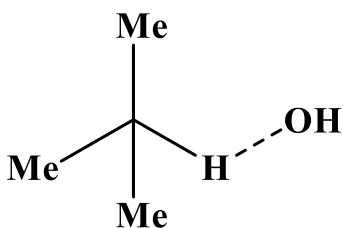


Figura 17: Estructura de hidróxido de trimetilamonio

En el año de 1920, Latimer, Rodebush y Huggins introdujeron por primera vez la definición de enlace de hidrógeno.⁷⁰ Enmarcaron la definición del enlace de hidrógeno dentro de la teoría de valencia de Lewis para explicar la ionización de compuestos polares y el fenómeno de autoasociación en líquidos.

Un enlace de hidrógeno (EH) es una interacción dipolo-dipolo en el cual un átomo de hidrógeno está enlazado a un átomo electronegativo y es atraído por un dipolo cercano que puede pertenecer a una molécula o un grupo funcional. El EH es probablemente uno de los tipos más importantes de interacciones intermoleculares, ya que presenta propiedades de direccionalidad, debido a que las interacciones físicas que contribuyen al EH son tanto de origen electrostático como de carácter covalente.⁷¹

El enlace o puente de hidrógeno es una interacción polar que se establece entre la unión de dos átomos electronegativos, generalmente entre O-N y un átomo de H, el cual se encuentra unido covalentemente a uno de los dos átomos electronegativos.^{70,72}

El enlace de hidrógeno está constituido por un grupo donador de hidrógeno X-H, el cual se encuentra unido covalentemente el hidrógeno, y un grupo aceptor A, que por lo general es un átomo de oxígeno o nitrógeno al cual se va a enlazar el hidrógeno.⁷⁰ En la figura 18 se presenta esquemáticamente la diferencia entre estos dos grupos. En este caso, la molécula puede actuar como donador y aceptor simultáneamente.

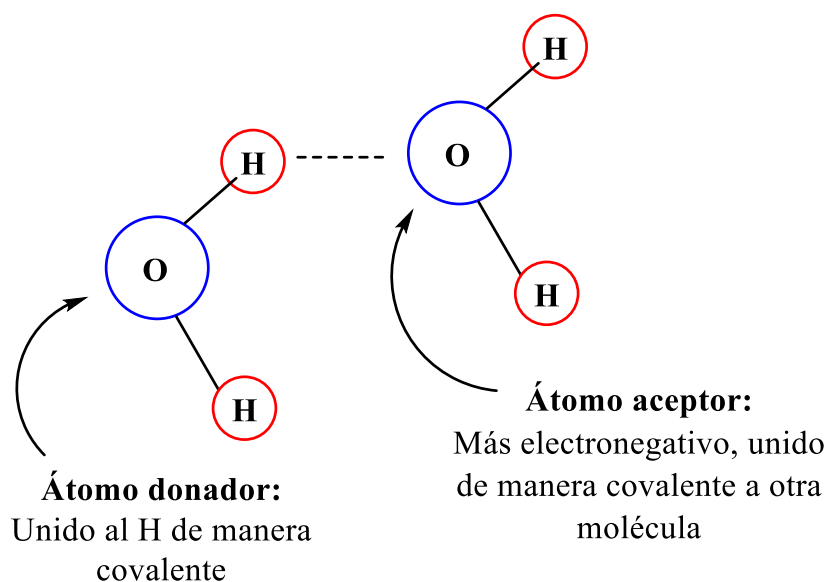


Figura 18: Donadores y aceptores de puentes de hidrógeno

3.8.1 Grupo donador de enlaces de hidrógeno

Los grupos O-H y el N-H actúan como donadores de átomos de hidrógeno debido a que poseen pares libres de electrones.⁷⁰ Un enlace O-H está polarizado por la elevada electronegatividad que presenta el átomo de oxígeno y por el hecho de que el único protón del núcleo del hidrógeno atrae débilmente a los electrones del enlace. En el caso de que el átomo de nitrógeno fuese el átomo electronegativo, la polarización del enlace será menor debido a que la electronegatividad de este átomo es menor comparada con el átomo de oxígeno.⁷² Los grupos S-H se consideran poco formadores de enlaces de hidrógeno, debido a la baja electronegatividad del azufre.⁷³

3.8.2 Grupo aceptor de enlaces de hidrógeno

El aceptor de átomos de hidrógeno se caracteriza por ser un átomo altamente electronegativo, normalmente es un átomo de oxígeno o de nitrógeno. El hidrógeno se unirá a un orbital ocupado por dos electrones solitarios. Estos orbitales poseen una alta densidad de carga negativa, lo que permite que se pueda unir a la carga positiva del hidrógeno.

3.8.3 Propiedades del puente de hidrógeno

El enlace de hidrógeno tiene cierto grado de carácter covalente, ya que se puede considerar que el enlace tiene resonancia entre las dos posibles estructuras presentadas en la figura 19. Como consecuencia de este fenómeno, se pueden intercambiar los hidrógenos de una molécula con los hidrógenos del agua presente en el medio.⁷⁴

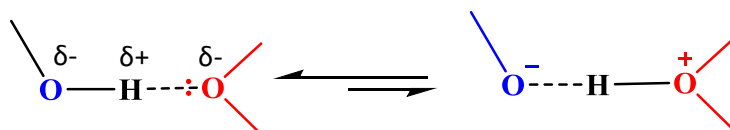


Figura 19: Enlace de hidrógeno

La energía del enlace de hidrógeno depende del ángulo de enlace: es máxima cuando los tres átomos dador-hidrógeno-aceptor se encuentran alineados y disminuye cuando se disponen en ángulo.⁷¹ En conclusión, la energía de un enlace de hidrógeno depende de los aceptores y donadores, tal y como se presenta en la figura 20. En condiciones óptimas, la energía de formación de un enlace de hidrógeno alcanza 23 kJ/mol.⁷⁰

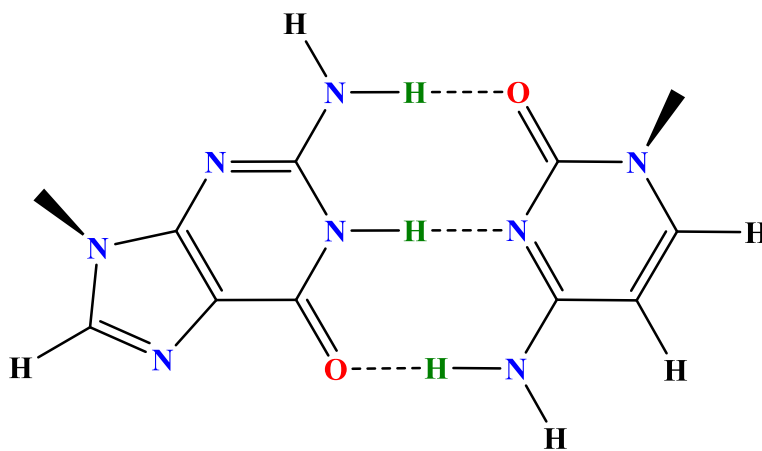


Figura 20: Formación de enlaces de hidrógeno

4. METODOLOGÍA

A través de la búsqueda de información bibliográfica, se pudieron identificar los posibles donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno, que fueron la base para el modelado de diferentes compuestos capaces de formar un disolvente eutéctico profundo hidrofóbico.

4.1 Secuencia de la metodología

En la primera sección de este apartado, se describen los pasos que se siguieron en este trabajo de investigación.

Para verificar la posible formación de enlaces de hidrógeno entre los componentes involucrados, se calcularon a nivel molecular, las fuerzas de campo (force fields, en inglés) mediante un programa de simulación llamado Avogadro, el cual es una herramienta visual y de edición molecular que permite construir diversas moléculas y materiales en 3D. Este programa ayuda a visualizar las interacciones entre los diferentes compuestos involucrados, la formación de enlaces, ángulo entre enlaces y la predicción de formación de un compuesto. También predice la formación de enlaces entre las moléculas donadoras (HBD) yceptoras (HBA) de enlaces de hidrógeno.

Estos dos componentes pueden formar posiblemente el disolvente eutéctico profundo. De cada componente se construyó una molécula en el programa de simulación. Además, se utilizaron dos diferentes algoritmos para la construcción de los campos de fuerza: el "Universal Force Field" (UFF) o el "Merck Molecular Force Field 94" (MMFF94). Los resultados de la simulación mostraron, entre otras cosas, el mejor arreglo geométrico de los componentes.

Cuando se establecieron exitosamente los campos de fuerza, se adicionaron múltiples moléculas de los distintos compuestos. Nuevamente, se utilizaron los algoritmos "UFF" o "MMFF94" para optimizar la geometría de los componentes y para el desarrollo de campos de fuerza. En este punto, se identificó una posible formación de una red de enlaces de hidrógeno.

Como último paso, se adicionaron moléculas de agua en la simulación. Estas pruebas fueron utilizadas para determinar si el disolvente eutéctico profundo es hidrofóbico o hidrofílico. De nueva cuenta, mediante el uso de los algoritmos "UFF" o "MMFF94" se analizó si el disolvente eutéctico profundo y el agua se separan o siguen mezclados.

En la figura 21 es posible visualizar de manera gráfica, los pasos que se siguieron para la realización de este trabajo.

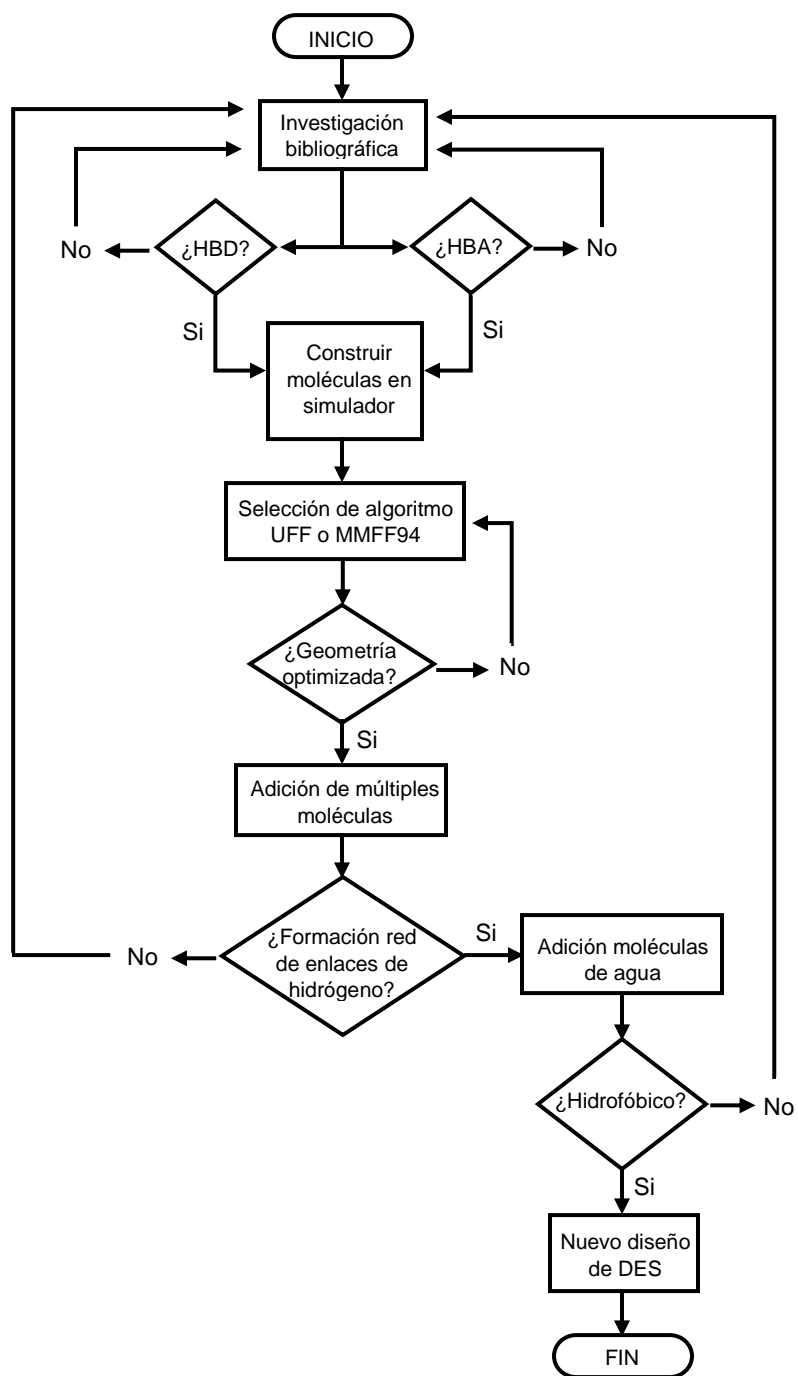


Figura 21: Diagrama de flujo de la metodología a seguir

Es conveniente señalar las principales características de los diferentes algoritmos que se utilizaron en el desarrollo de los diseños moleculares. A continuación, se describen estos algoritmos.

4.2 Universal Force Field (UFF)

El campo de fuerza universal (UFF) es un campo de fuerza aplicable a casi todos los tipos de átomos de la tabla periódica. Tal característica hace que este campo de fuerzas sea un buen candidato para simulaciones que involucran una amplia gama de sistemas.⁷⁵ Este campo de fuerza no es reactivo, es decir, la topología del sistema en estudio se considera fija y no es posible la creación o ruptura de enlaces covalentes.

La secuencia que emplea este campo de fuerzas consta de los siguientes pasos:

1. La identificación de la conectividad del sistema.
2. La asignación de órdenes de enlace.
3. La tipificación UFF de átomos.

Debido a que las posiciones relativas de los átomos en un sistema dado están fuertemente relacionadas con las propiedades de los átomos, los métodos más avanzados proponen diferentes enfoques para realizar un proceso de ingeniería inversa que permita recuperar estas propiedades a partir de las coordenadas del átomo.⁷⁵ Los métodos de percepción también pueden implicar la detección de grupos funcionales y anillos aromáticos.

A partir de las coordenadas del átomo, se genera automáticamente la topología del sistema, se calculan los órdenes de enlace correctos y se asignan los tipos de átomos adecuados, que son los tres componentes necesarios para iniciar la UFF. Internamente, el proceso de percepción se compone de tres pasos principales que perciben sucesivamente enlaces, átomos y resonancias, los cuales son visualizados en la figura 22.

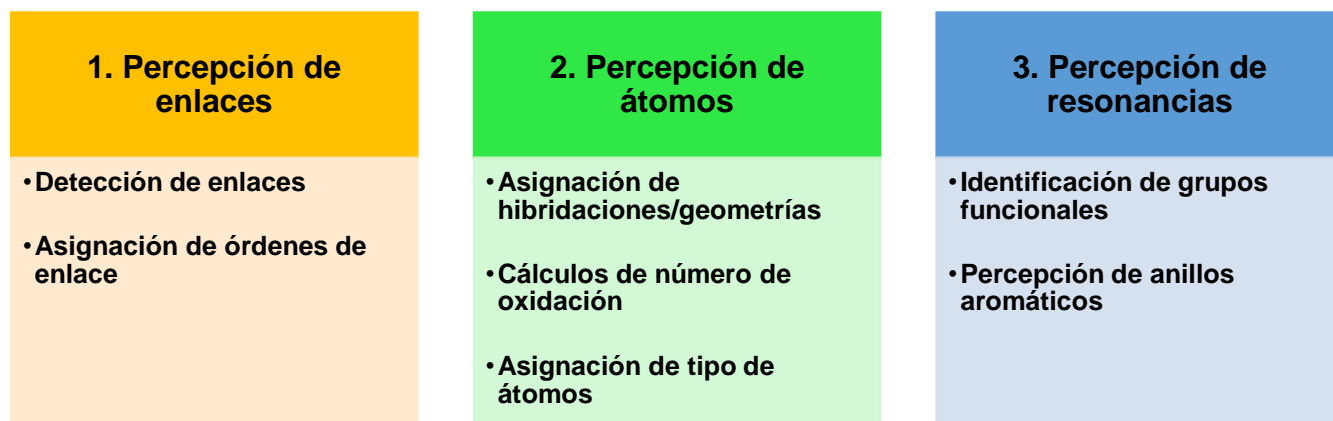


Figura 22: Diagrama de flujo para iniciar sistema molecular con UFF

4.3 General Amber Force Field (GAFF)

En campo de fuerza general amber (GAFF) para moléculas orgánicas, está diseñado para ser compatible con los campos de fuerza amber existentes para proteínas y ácidos nucleicos, y tiene parámetros para la mayoría de las moléculas orgánicas y farmacéuticas que se componen de H, C, N, O, S, P y halógenos. Este campo utiliza un número limitado de tipos de átomos y por ello incorpora modelos tanto empíricos como heurísticos para estimar constantes de fuerza y cargas atómicas parciales que permitan un mejor modelado del sistema.⁷⁶

Los campos de fuerza GAFF se desarrollaron principalmente para sistemas de proteínas y ácidos nucleicos. GAFF utiliza 33 tipos de átomos básicos y 22 tipos de átomos especiales para cubrir una amplia gama de compuestos, formados principalmente por átomos de H, C, N, O, S, P, F, Cl, Br y I. Para los tipos de átomos básicos, la longitud del enlace, enlace de ángulo y ángulo de torsión pueden calcularse empleando reglas empíricas.⁷⁷

A diferencia de la mayoría de los campos de fuerza convencionales, los parámetros para todas las combinaciones de tipos de átomos no están contenidos en una tabla, sino se determinan algorítmicamente para cada molécula dada, con base en la topología de enlace y su geometría.

Para los líquidos iónico, puede reproducir una variedad de propiedades termodinámicas y de transporte con una precisión.⁷⁷ GAFF es capaz de reproducir propiedades como densidades, capacidades caloríficas, entalpías molares de vaporización, autodifusividades y viscosidades con una buena precisión, en comparación con el experimento y con una precisión similar en comparación con otros campos de fuerza.

Es preciso emplear el campo de fuerzas GAFF cuando:

1. Las propiedades de ILs no se conocen experimentalmente.
2. Se desea obtener un buen punto de partida para el refinamiento del campo de fuerza.
3. Para analizar los ILs conocidos en busca de propiedades desconocidas, de manera rápida, fácil y eficiente.
4. Orientar en el descubrimiento de nuevos ILs.

Debido a que existen diversas aplicaciones que cuentan con sistemas de mezclas de agua/IL, la investigación futura se deberá centrar en la capacidad de GAFF para predecir las propiedades termodinámicas y de transporte de las mezclas de agua/IL.⁷⁶

4.4 Merck Molecular Force Field (MMFF94)

Este campo de fuerzas busca lograr gran precisión para moléculas pequeñas en un campo de fuerza combinado orgánico/proteico, el cual también es aplicable a proteínas y otros sistemas de importancia biológica. Otra característica de este campo es que se ha parametrizado para una amplia variedad de sistemas de interés para los químicos orgánicos y médicos.

La metodología utilizada para MMFF94 representa otra característica importante. En lugar de utilizar el grupo funcional, casi todos los parámetros de MMFF94 se han determinado a partir del conjunto de datos computacionales disponibles. Reproduce los datos computacionales utilizados en su parametrización. Además, reproduce longitudes de enlace experimentales, ángulos de enlace, frecuencias vibratorias, energías conformacionales y barreras rotacionales.⁷⁸

MMFF94 usa una forma única para describir las interacciones de Van der Waals, empleando reglas de combinación novedosas que incorporan una correlación sistemática de parámetros bien caracterizados experimentalmente que involucran moléculas pequeñas y átomos de gases.⁷⁸

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La siguiente tabla presenta un listado de las sustancias y abreviaturas empleadas para el desarrollo de las simulaciones, así como algunos otros términos que se emplean para la discusión de los resultados.

Tabla 3. Lista de abreviaturas

DES	Disolvente eutéctico profundo
HBD	Donador de enlace de hidrógeno
HBA	Aceptor de enlace de hidrógeno
EH	Enlace de hidrógeno
TU	Tiourea
EG	Etilenglicol
BT	Benzotiofeno
C ₅ H ₉ NO ₂	Prolina
C ₆ H ₈ O ₇	Ácido cítrico
C ₄ H ₆ O ₆	Ácido tartárico
C ₄ H ₆ O ₄	Ácido succínico
C ₄ H ₆ O ₅	Ácido málico
C ₃ H ₆ O ₂	Ácido propanoico
C ₄ H ₈ O ₂	Ácido butírico
C ₅ H ₁₀ O ₂	Ácido pentanoico
C ₆ H ₁₂ O ₂	Ácido hexanoico
C ₈ H ₁₆ O ₂	Ácido octanoico
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Ácido dodecanoico

5.1 Comparación entre números de grupos ácidos

Para el desarrollo de los disolventes es necesario diferenciar entre los distintos tipos de ácidos disponibles para la formación de enlace de hidrógeno. En este trabajo de investigación, se realizó la comparación entre tres tipos de ácidos: ácido butírico (monoácido), ácido tartárico (diácido) y ácido cítrico (triácido).

Tabla 4. Comparación de modelos a partir de prolina

Modelo	Relación molar	Formación de EH	Tipo de ácido	Observaciones
$C_5H_9NO_2 / C_6H_8O_7$	1:2	21	Triácido	En este caso, aunque las relaciones molares fueron diferentes, la cantidad de enlaces de hidrógeno formados fue la misma, debido a que el HBA es un triácido, por lo cual tiene mayor posibilidad de formación de EH.
$C_5H_9NO_2 / C_6H_8O_7$	2:1	21		
$C_5H_9NO_2 / C_4H_6O_6$	1:2	19	Diácido	Se observa mayor formación de enlaces de hidrógeno cuando la cantidad de moléculasceptoras es el doble que las moléculas donadoras, y como el HBA se trata de un diácido, la formación de EH es más recurrente.
$C_5H_9NO_2 / C_4H_6O_6$	2:1	16		
$C_5H_9NO_2 / C_4H_6O_4$	1:2	17	Diácido	En este caso, se observó una mayor formación de enlaces de hidrógeno cuando la cantidad de moléculas de ácido succínico es superior a las de prolina, esto se explica debido a que se trata de un diácido, el cual tiene mayor posibilidad de aceptar hidrógenos.
$C_5H_9NO_2 / C_4H_6O_4$	2:1	16		
$C_5H_9NO_2 / C_4H_6O_5$	1:2	18	Diácido	Nuevamente se observa que cuando la relación molar favorece a la parte aceptora de enlaces de hidrógeno, la formación de éstos es mayor.
$C_5H_9NO_2 / C_4H_6O_5$	2:1	14		
$C_5H_9NO_2 / C_5H_{10}O_2$	1:2	14	Monoácido	En el caso de los monoácidos, la cantidad de enlaces de hidrógeno que se pueden formar es menor en comparación con un triácido o un diácido. Además, se observa que la cantidad de EH formados fue la misma sin importar que la relación molar para ambos modelos fuera diferente.
$C_5H_9NO_2 / C_5H_{10}O_2$	2:1	14		

$C_5H_9NO_2 / C_4H_8O_2$	1:2	14	Monoácido	Al tratarse de un monoácido, la cantidad de enlaces de hidrógeno que se pueden formar es inferior en comparación con los modelos arriba mencionados. Se observa que la cantidad de EH formados es mayor para la relación molar 1:2, ya que hay mayor cantidad de HBA.
$C_5H_9NO_2 / C_4H_8O_2$	2:1	12		

Es importante mencionar que los modelos que se presentan en las siguientes secciones, fueron diseñados bajo el algoritmo “Universal Force Field” (UFF).

Para las figuras presentadas en esta sección, los diferentes colores sirven para la identificación de los distintos átomos visualizados en las estructuras, lo cual se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 5. Código de colores

Color	Átomo
Negro	Carbón
Blanco	Hidrógeno
Rojo	Oxígeno
Azul	Nitrógeno
Amarillo	Azufre
Línea punteada amarilla	Puentes de hidrogeno

Es importante aclarar la diferencia que existe entre los tipos de ácidos mencionados en la tabla 4. Un monoácido es aquel compuesto que contiene solo un átomo de hidrógeno reemplazable por un átomo básico o radical, un diácido es aquel que contiene dos átomos de hidrógeno capaces de reemplazarse y finalmente, un triácido es un compuesto con tres funciones ácidas. La ventaja de emplear un compuesto triácido frente a un compuesto diácido o monoácido, para el diseño de un DES, radica en que hay mayor cantidad de donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno, lo cual aumenta la formación de puentes de hidrógeno. En las figuras 23, 24 y 25 se aprecia de manera visual la cantidad de enlaces de hidrógeno formados para los tres diferentes tipos de ácidos (mono, di y tri).

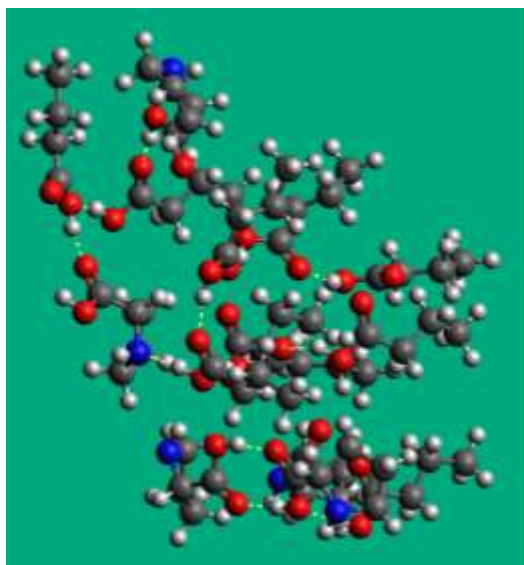


Figura 23: DES a base de monoácido (ácido butírico)

En esta figura se observa una escasa formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas que conforman este modelo. Esto se debe a que el ácido butírico es un monoácido, es decir, solo cuenta con un átomo de hidrógeno disponible para la formación de enlaces.

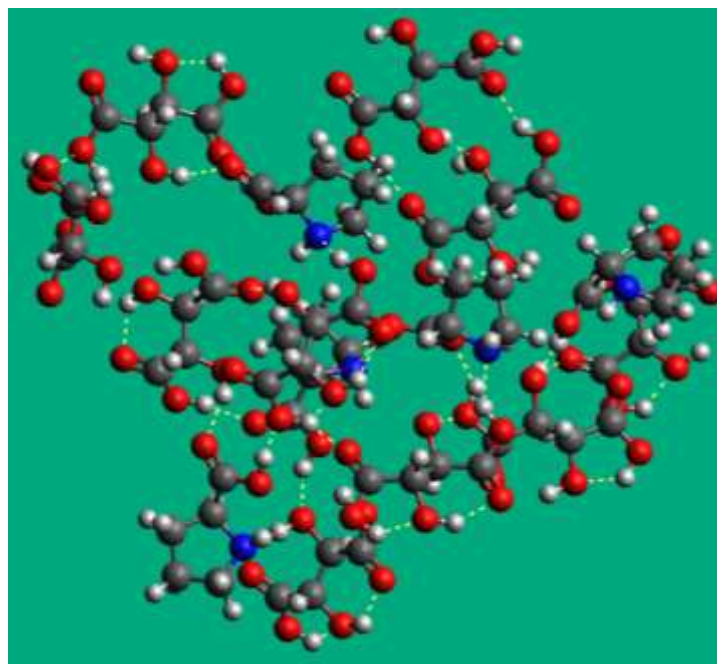


Figura 24: DES a base de diácido (ácido tartárico)

En este modelo, la formación de EH no se llevó a cabo de manera eficiente, ya que la mayoría de los enlaces se forman entre la misma molécula de ácido tartárico. Dentro de una molécula, los átomos están unidos mediante fuerzas intramoleculares (enlaces iónicos, metálicos o covalentes, principalmente). Estas son las fuerzas que se deben vencer para que se produzca un cambio químico y, por lo tanto, son las que determinan las propiedades químicas de las sustancias. Sin embargo, existen las fuerzas intermoleculares que actúan sobre distintas moléculas o iones y que hacen que éstos se atraigan y se repelan. Estas fuerzas son las que determinan las propiedades físicas de las sustancias como el estado de agregación, el punto de fusión y de ebullición, la solubilidad, la tensión superficial, la densidad, entre otras.

En este caso, las fuerzas intramoleculares, al ser más numerosas, juegan un papel decisivo en la formación de un DES. Si se contabilizan únicamente los enlaces de hidrógeno formados entre prolina/ácido tartárico, se puede notar que son tan solo una pequeña fracción del total. Muchos de los EH formados exclusivamente entre las moléculas de ácido tartárico no contribuyen a la formación del DES.

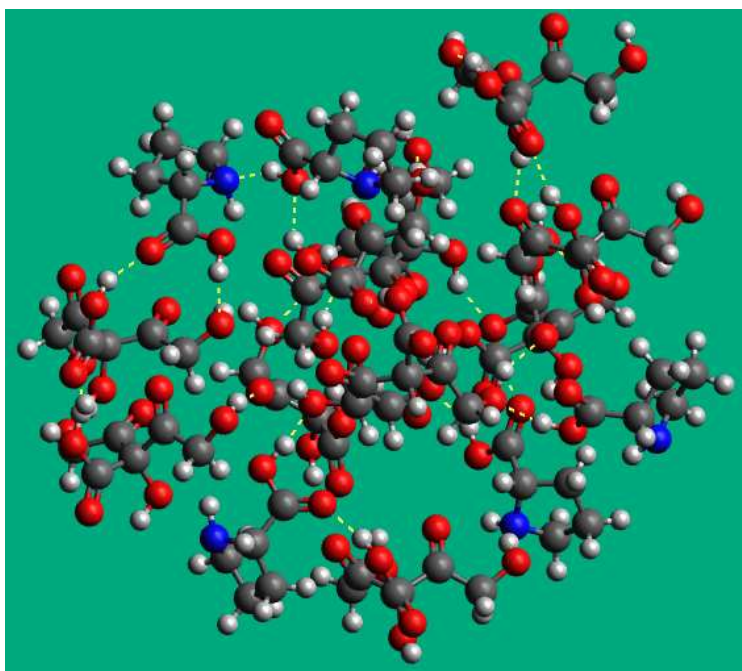


Figura 25: DES a base de triácido (ácido cítrico)

Como se puede observar en la figura 25, existen muchos grupos capaces de formar un enlace de hidrógeno, debido a que el ácido cítrico tiene tres grupos carboxílicos. Según la posibilidad de los grupos aceptadores y donadores de enlaces de

hidrogeno, se esperaba que hubiera una mayor formación de enlaces, sin embargo, esta formación adicional no se llevó a cabo debido al impedimento estérico, el cual es un efecto causado por la influencia del volumen de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química, en la conformación o en las interacciones intermoleculares de una molécula. El hecho de una mayor cantidad de EH no asegura la estabilidad del disolvente eutéctico, pero sí aumenta la posibilidad de la formación del DES.

En conclusión, la principal ventaja que poseen aquellos compuestos con tres grupos carboxílicos en su estructura sobre los diácidos y monoácidos, es que permitirán una mayor interacción y posibilidad de formación de enlaces de hidrogeno, impactando favorablemente en la formación de un DES.

5.2 Tiourea, un donador prometedor

En esta segunda parte se empleó tiourea, un compuesto sulfurado, el cual juega un papel importante como donador de enlaces de hidrógeno, ya que en su estructura hay pares libres de electrones. Para el diseño de este DES se empleó la conjunción de tiourea (TU) y etilenglicol (EG) como donadores de enlaces de hidrógeno y los ácidos hexanoico y octanoico como los receptores de estos enlaces. Además de ello, se realizaron pruebas de hidrofobicidad para probar la afinidad que posee este disolvente al agua.

Al realizar las pruebas de hidrofobicidad, resulta un tanto difícil contar la cantidad de enlaces de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua y el resto de los compuestos, por tal motivo, la columna correspondiente a *Formación de EH* se encuentra vacía (-) para las pruebas de hidrofobicidad.

Tabla 6. Comparación de modelos a partir de tiourea/etilenglicol

HBD (donador)	HBA (aceptor)	Prueba de hidrofobicidad	Formación de EH	Observaciones
TU/4EG	3 C ₈ H ₁₆ O ₂ / C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Si	14	Se observa un total de 14 enlaces de hidrógeno entre las partes donadoras y receptoras de enlaces de hidrógeno.
TU/4EG	C ₆ H ₁₂ O ₂ / C ₈ H ₁₆ O ₂	No	14	El incremento en el número de moléculas de agua adicionadas provocó un efecto especial en la interacción entre HBA y HBD, ya que el agua fue excluyendo las cadenas receptoras de enlaces, formando una micela alrededor de la molécula de tiourea.
TU/4EG	C ₆ H ₁₂ O ₂ / C ₈ H ₁₆ O ₂	Si [5]	-	
TU/4EG	C ₆ H ₁₂ O ₂ / C ₈ H ₁₆ O ₂	Si [10]	-	
TU/4EG	C ₆ H ₁₂ O ₂ / C ₈ H ₁₆ O ₂	Si [20]	-	
TU/4EG	C ₆ H ₁₂ O ₂ / C ₈ H ₁₆ O ₂	Si [30]	-	
TU/4EG	C ₆ H ₁₂ O ₂ / C ₈ H ₁₆ O ₂	Si [40]	-	
TU/4EG	C ₆ H ₁₂ O ₂ / C ₈ H ₁₆ O ₂	Si [50]	-	

2TU	$C_6H_{12}O_2 / C_8H_{16}O_2$	No	34	Las moléculas de agua se internan en el centro de la estructura y limitan la interacción entre las partesceptoras y receptoras de enlaces de hidrógeno.
2TU	$C_6H_{12}O_2 / C_8H_{16}O_2$	Si [20]	-	
2TU	$C_6H_{12}O_2 / C_8H_{16}O_2$	Si [30]	-	
2TU	$C_6H_{12}O_2 / C_8H_{16}O_2$	Si [40]	-	
2TU	$C_6H_{12}O_2 / C_8H_{16}O_2$	Si [50]	-	
TU/4EG	$6 C_3H_6O_2 / 5 C_5H_{10}O_2$	No	18	Conforme incrementa la presencia de moléculas de agua, estas anulan la interacción HBA/HBD.
TU/4EG	$6 C_3H_6O_2 / 5 C_5H_{10}O_2$	Si [20]	-	
TU/4EG	$6 C_3H_6O_2 / 5 C_5H_{10}O_2$	Si [30]	-	
TU/4EG	$6 C_3H_6O_2 / 5 C_5H_{10}O_2$	Si [40]	-	
TU/4EG	$6 C_3H_6O_2 / 5 C_5H_{10}O_2$	Si [50]	-	
TU	$3 C_{12}H_{24}O_2 / 5 C_8H_{16}O_2$	No	8	La presencia de las molécula de agua limitan la interacción entre las partesceptoras y receptoras de enlaces de hidrógeno.
TU	$3 C_{12}H_{24}O_2 / 5 C_8H_{16}O_2$	Si [10]	-	
TU	$3 C_{12}H_{24}O_2 / 5 C_8H_{16}O_2$	Si [20]	-	
TU	$3 C_{12}H_{24}O_2 / 5 C_8H_{16}O_2$	Si [30]	-	
TU	$3 C_{12}H_{24}O_2 / 5 C_8H_{16}O_2$	Si [40]	-	
TU	$3 C_{12}H_{24}O_2 / 5 C_8H_{16}O_2$	Si [50]	-	

Como se puede observar en esta tabla, las simulaciones fueron realizadas con base en Tiourea (TU) y Etilenglicol (EG), las cuales son sustancias con una alta capacidad para donar enlaces de hidrógeno. También se realizaron diferentes pruebas de hidrofobicidad, las cuales son descritas con más detalle en la sección 5.2.1.

En la figura siguiente se presenta el modelo TU/EG como la parte donadora de enlaces de hidrógeno y los ácidos $C_6H_{12}O_2 / C_8H_{16}O_2$ como la aceptora.

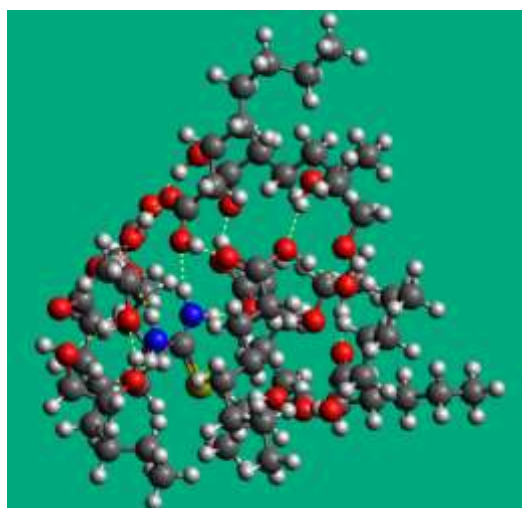


Figura 26: Modelo TU/EG - $C_6H_{12}O_2 / C_8H_{16}O_2$

Este modelo muestra las interacciones entre las moléculas donadoras y receptoras de enlaces de hidrógeno. Hay formación de enlaces de hidrógeno, lo cual da pauta a la formación de un disolvente eutéctico profundo. El siguiente paso fue probar el grado de hidrofobicidad de este disolvente.

5.2.1 Pruebas de hidrofobicidad

Al realizar las pruebas de hidrofobicidad con los modelos TU/EG se observa que conforme se incrementa la cantidad de moléculas de agua, éstas forman esferas de solvatación alrededor de la molécula donadora de enlaces. Al hidratarse los iones, se reduce la fuerza de atracción disolviéndose en el agua. Estos efectos resultaron en la formación de un DES hidrofílico. En las siguientes figuras se observa dicho fenómeno.

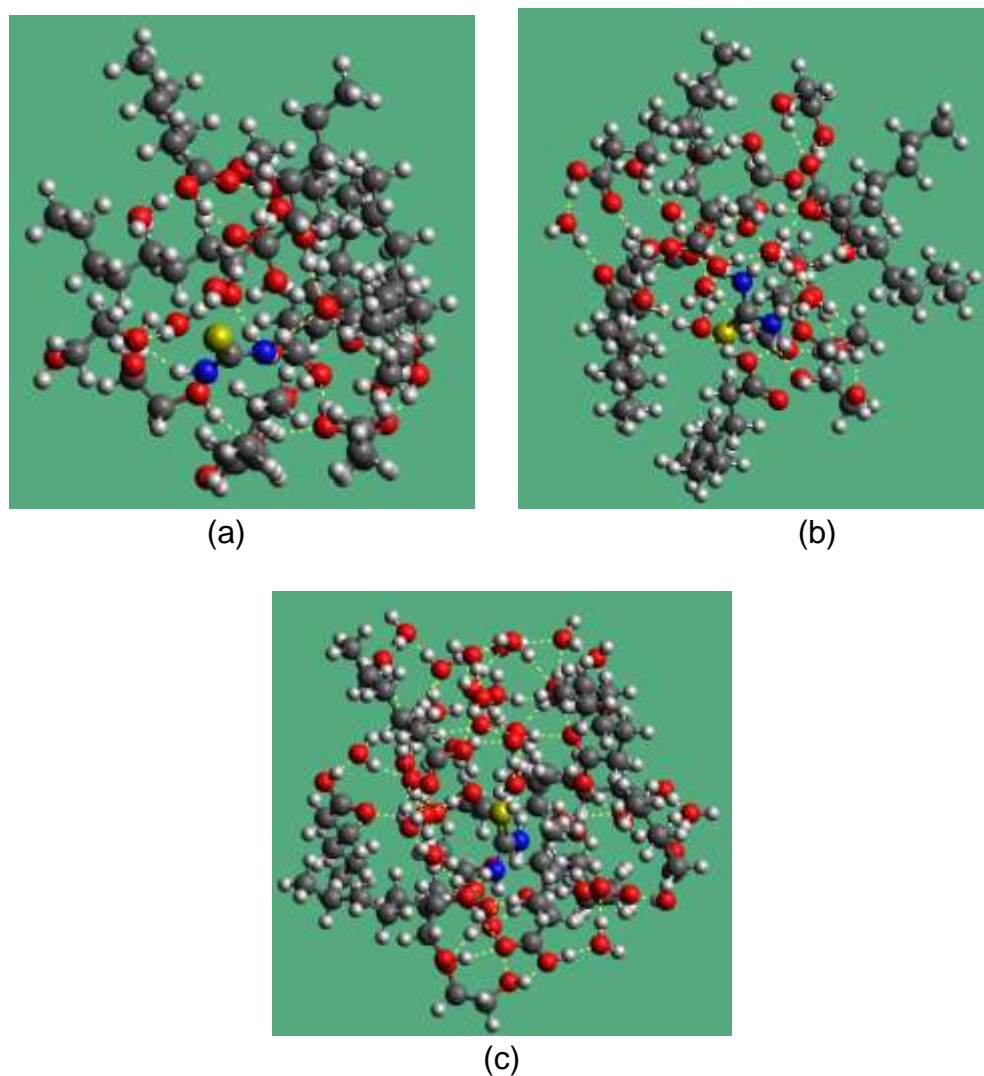


Figura 27: Modelo TU/EG - $C_6H_{12}O_2/C_8H_{16}O_2$ con agua

En la figura 27 (a) se puede observar la interacción que ocurre entre la molécula de TU con los monoácidos y cinco moléculas de agua, por lo cual se forman algunos puentes de hidrógeno, siendo la presencia de las moléculas de agua aún no tan notoria. Para la figura 27 (b), en la cual se han adicionado 20 moléculas de agua, éstas comienzan a interactuar con la TU formando enlaces de hidrógeno alrededor de ella. Finalmente, en la figura 27 (c), el volumen de moléculas de agua es bastante superior al de las moléculas de interés, por lo cual la cantidad de puentes de hidrógeno que puede formar la molécula de TU con la parte aceptora se ve reducida.

Otro modelo de interés fue el diseñado únicamente con TU como molécula donadora y la combinación $C_{12}H_{24}O_2/C_8H_{16}O_2$ como aceptora. Este modelo es importante ya que se desea comprobar qué sucede al eliminar uno de los donadores de enlaces de hidrógeno. En este caso se omitieron las moléculas de EG. En primera instancia se visualiza claramente la interacción entre la TU a través de los hidrógenos disponibles y los átomos de nitrógeno con las cadenas de ácidos tal y como se muestra en la figura 28.

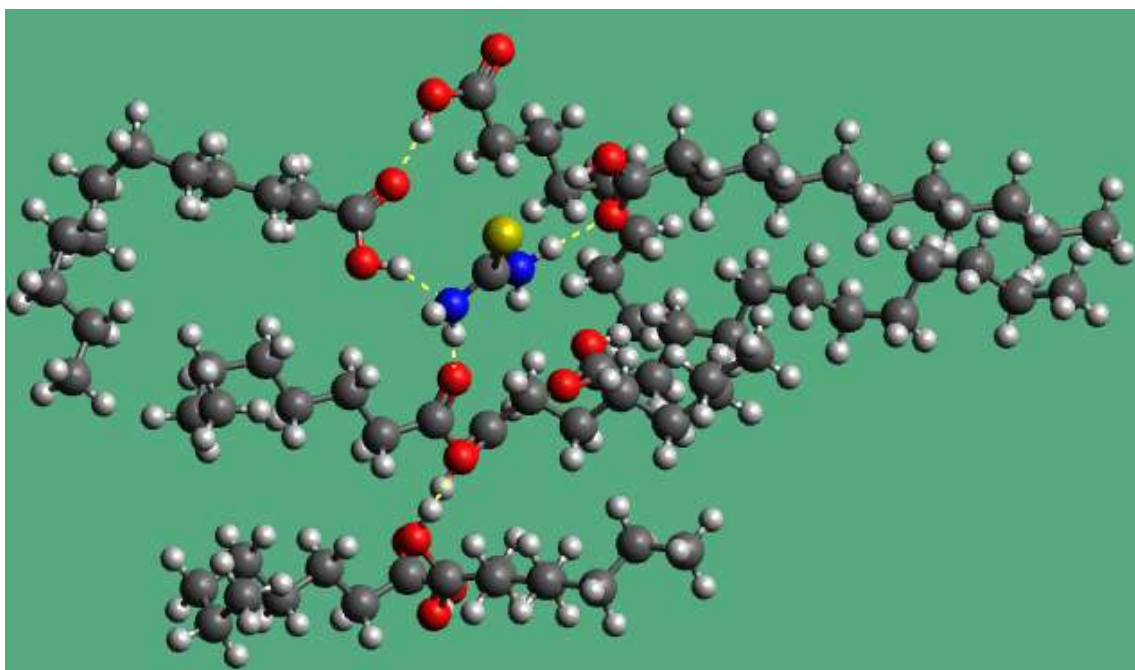
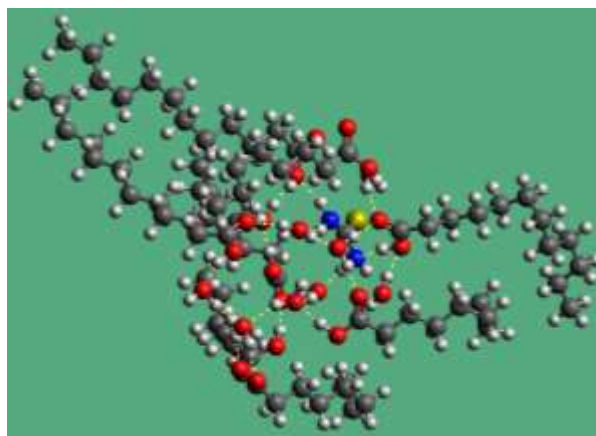
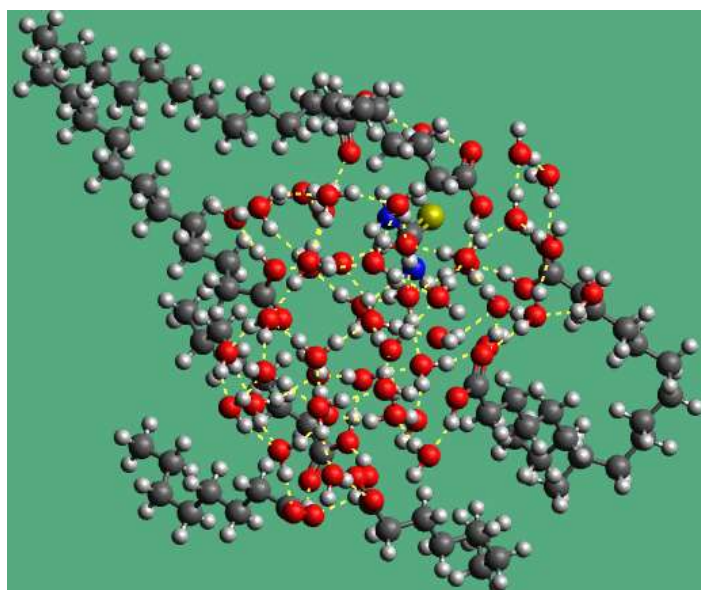


Figura 28: Modelo TU- $C_{12}H_{24}O_2/C_8H_{16}O_2$

Sin embargo, cuando se adicionan moléculas de agua al modelo, estas se van aglomerando al centro de la estructura, desplazando las cadenas de ácido al exterior impidiendo la formación de los enlaces de hidrógeno. En las figuras 29 (a) y 29 (b) se observa esto.



(a)



(b)

Figura 29: Modelo TU- $C_{12}H_{24}O_2/C_8H_{16}O_2$ con moléculas de agua

En la figura 29 (a), la molécula de TU interactúa tanto con las moléculasceptoras de enlaces de hidrógeno como con las moléculas de agua, sin embargo, en la figura 29 (b), las moléculas de agua al ser más numerosas han desplazado en su totalidad a las moléculasceptoras impidiendo la formación de puentes de hidrógeno con la TU, provocando un efecto micelar.

Con lo anterior, se determina que la presencia de EG en los modelos de simulación no provocan ningún efecto favorable en la formación de enlaces de hidrógeno, ya que tanto en su presencia o ausencia, el agua interfiere en la reacción entre los donadores y aceptores de enlaces resultando en un DES hidrofílico.

5.3 Modelos con base en DES hidrofóbicos

Un punto importante al diseñar un DES, es conocer el grado de afinidad que éste tiene hacia el agua, ya que la mayoría de los procesos se llevan a cabo en este medio. A través de la búsqueda bibliográfica se encontró que la combinación entre el mentol y el ácido decanoico da como resultado la formación de un disolvente eutéctico profundo. En este apartado se realizaron pruebas de hidrofobicidad para conocer el grado de afinidad del DES hacia el agua.

Tabla 7. Comparación de modelos a partir de mentol/ácido decanoico

HBD (donador)	HBA (aceptor)	Prueba de hidrofobicidad	Formación de EH	Observaciones
8 Mentol	8 Ácido decanoico	No	12	Presencia de enlaces de hidrógeno entre los compuestos presentes.
8 Mentol	8 Ácido decanoico	Si [5]	14	La adicción de cinco moléculas de agua no afectó la formación de enlaces de hidrógeno.
8 Mentol	8 Ácido decanoico	Si [10]	16	Al adicionar 10 molécula de agua al sistema, se observó que el número de enlaces de hidrógeno no aumenta de manera significativa.
8 Mentol	8 Ácido decanoico	Si [20]	22	Comienza a hacerse notoria la presencia de más moléculas de agua, las cuales tienden a aglomerarse hacia un lado de la estructura general.
8 Mentol	8 Ácido decanoico	Si [30]	-	Se observa la formación de una red de moléculas de agua que predominan hacia un lado de la estructura.
8 Mentol	8 Ácido decanoico	Si [40]	-	La mayor cantidad de enlaces de hidrógeno se forman entre las moléculas de agua. Aún se mantienen las interacciones entre HBA/HBD.
8 Mentol	8 Ácido decanoico	Si [50]	-	

Como se puede ver en la tabla 7, las simulaciones fueron realizadas con base en mentol y ácido decanoico. El mentol se caracteriza por ser un compuesto insoluble en agua, pero soluble en alcohol y éter. También se realizaron pruebas de hidrofobicidad, ya que la presencia de las moléculas de agua puede provocar un efecto particular en la interacción entre las partes donadoras yceptoras de enlaces.

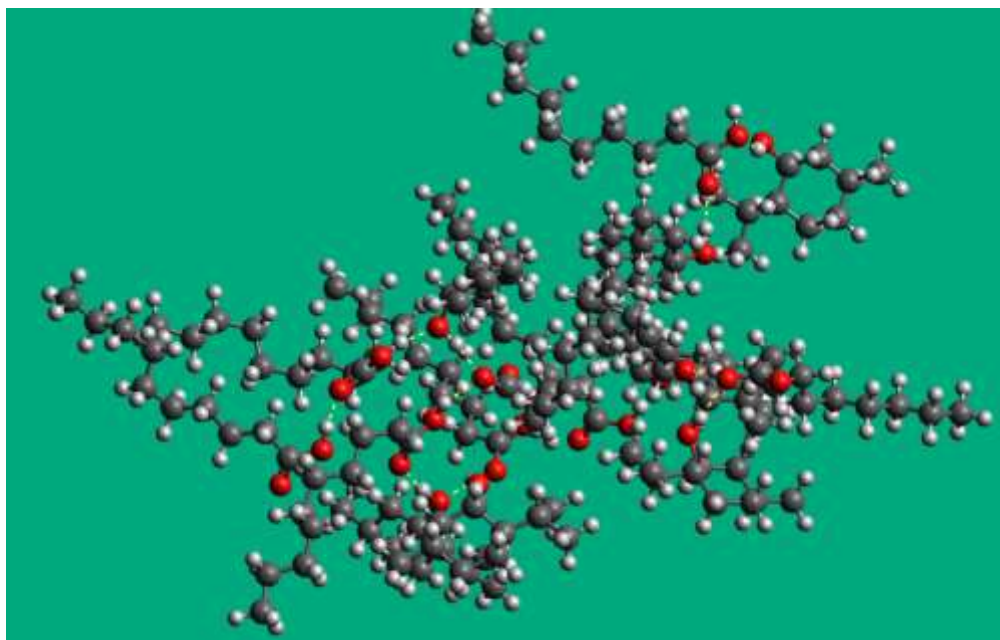


Figura 30: Modelo mentol/ácido decanoico

En la figura 30 se muestran los resultados del modelo del DES que está compuesto por mentol y ácido decanoico, en una relación molar de 1:1. Este modelo muestra las interacciones entre las moléculas donadoras y receptoras de enlaces de hidrógeno. Hay formación de doce enlaces de hidrógeno, lo cual indica el posible diseño de un disolvente eutéctico profundo.

5.3.1 Pruebas de hidrofobicidad

Para poder verificar si un disolvente es soluble en agua, es necesario adicionar a la simulación una cantidad significativa de moléculas de agua para descubrir la afinidad hacia ella. Al realizar las pruebas de hidrofobicidad con el modelo mentol/ácido decanoico, se observó que conforme se incrementa la cantidad de moléculas de agua, éstas se sitúan en un extremo de la estructura general evitando interactuar con las moléculas donadoras y receptoras de enlaces de hidrógeno, lo cual indica que se trata de un DES hidrofóbico. En las figuras 31 a 34 se observa este fenómeno.

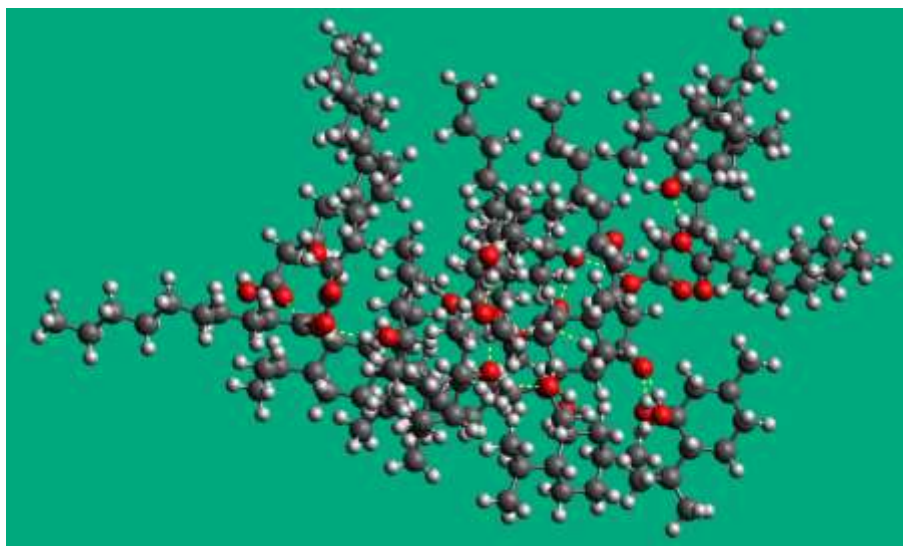


Figura 31: Modelo mentol / ácido decanoico con 5 moléculas de agua

En la figura 31 se pueden observar las interacciones que ocurren entre las moléculas de mentol con las del ácido decanoico y cinco moléculas de agua. Es posible identificar 14 enlaces de hidrógeno entre los compuestos. La presencia de las moléculas de agua en el medio no interfiere en las interacciones entre los donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno, ya que se mantienen los puentes de hidrógeno formados antes de la adición de moléculas de agua. Es importante mencionar que Avogadro no permite diferenciar entre los posibles isómeros que pudieran estar presentes en la simulación, ya que solo se basa en el mejor arreglo geométrico de los átomos.

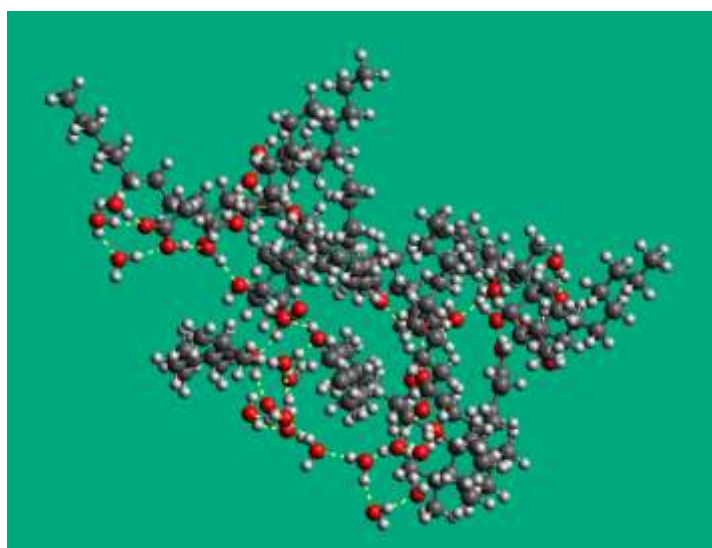


Figura 32: Modelo mentol / ácido decanoico con 20 moléculas de agua

En la figura 32, se han adicionado un total de 20 moléculas de agua al medio, por lo cual hay una mayor formación de enlaces de hidrógeno, pero muchos de estos enlaces se forman entre las mismas moléculas de agua, las cuales tienden a posicionarse alrededor del DES, lo cual indica que existe poca afinidad del DES por el agua.

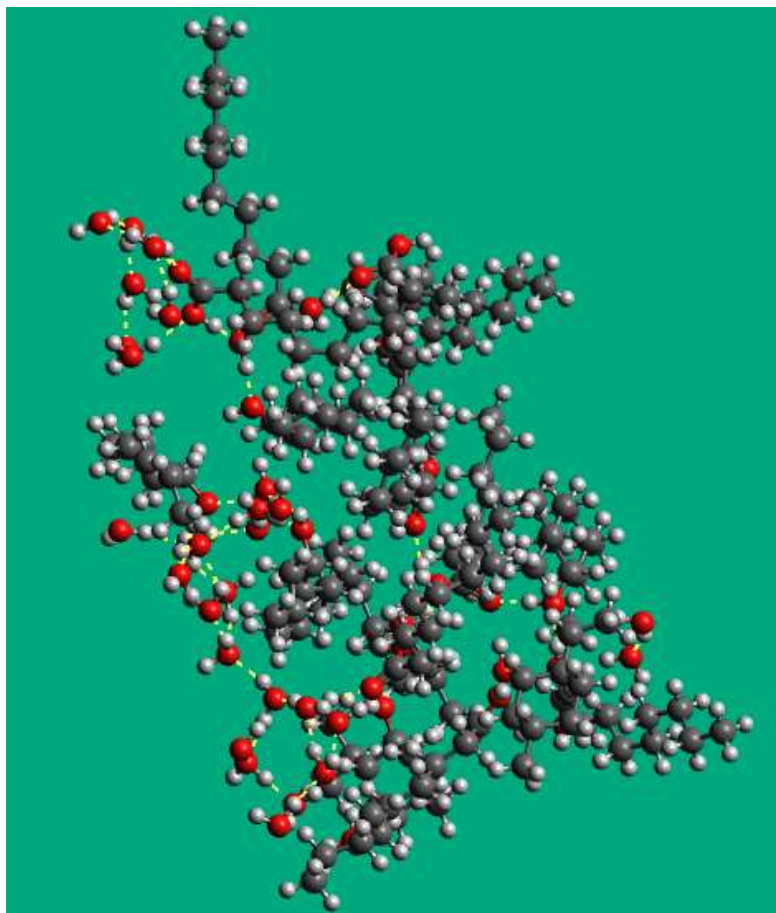


Figura 33: Modelo mentol /ácido decanoico con 30 moléculas de agua

En la figura 33 se observa la formación de una red de moléculas de agua que predominan hacia un extremo de la estructura. La mayor cantidad de los enlaces formados se deben a las moléculas de agua. A partir de este punto, es bastante visible que el disolvente modelado no tiene afinidad por el agua.

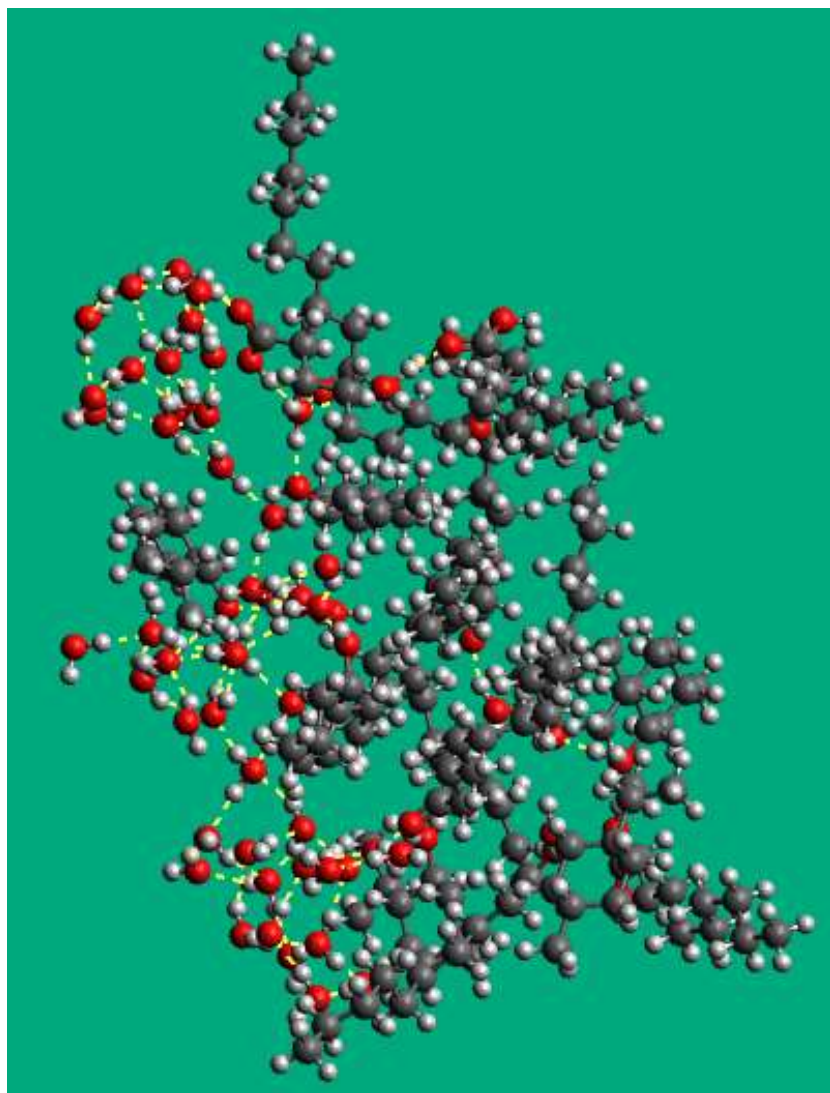


Figura 34: Modelo mentol /ácido decanoico con 50 moléculas de agua

En esta última figura, es evidente que el disolvente eutéctico profundo es un disolvente hidrofóbico. Las moléculas de agua tienen poca o nula interacción con los compuestos donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno.

5.4 Extracciones

La separación de un compuesto por extracción se basa en la transferencia selectiva de un compuesto, de una mezcla sólida o líquida, hacia una fase líquida, el cual es normalmente, un disolvente orgánico. Esta técnica depende de la diferencia de solubilidad del disolvente de extracción, el compuesto deseado y los otros compuestos presentes en la mezcla inicial.

En esta sección se presentan los resultados de los modelos realizados para extracciones, los cuales se simularon empleando el programa Avogadro. En los siguientes subtemas se describe la eficacia de extracción de los disolventes eutécticos profundos modelados en este trabajo de investigación.

5.4.1 Extracción de Cu^{2+}

El cobre es un elemento químico esencial para muchos procesos tanto industriales como biológicos.⁷⁹ Es el tercer metal más utilizado en el mundo, solo detrás del hierro y el aluminio. Sin embargo, su empleo a niveles elevados resulta un tanto tóxico para diversos ecosistemas.⁸⁰

El cobre se puede encontrar en la naturaleza como un metal y también en forma de minerales como calcopirita, calcosita y óxido cuproso.⁷⁹ El método de purificación más empleado se base en procesos de refinación electrolítica,⁸⁰ el cual utiliza agua para el tratamiento final de los residuos; estos efluentes de agua están contaminados he implican una mayor cantidad de procesos para su tratamiento de purificación.

Por ello, se desea implementar un método alternativo de extracción con la misma eficacia pero que resulte más amigable con el medioambiente. Se propone el empleo de un disolvente eutéctico profundo para la extracción de iones Cu^{2+} . Para esta extracción, se empleó el DES formado con mentol y ácido decanoico (extractor), al cual se le adicionaron dos moléculas de trihexilamina, las cuales poseen pares libres de electrones en los átomos de nitrógeno. Para que la extracción sea eficiente se requiere que haya coordinación entre los átomos de oxígeno y nitrógeno.

En la figura 35, se puede observar que no hay demasiada formación de enlaces de hidrógeno entre los componentes, sin embargo, hay una ligera orientación de las cabezas de las cadenas hacia el centro de la estructura, indicando que existe una interacción entre el DES y la trihexilamina. Desafortunadamente la falta de

formación de enlaces de hidrogeno demuestra que la trihexilamina no forma parte del DES, por tal razón, no fue posible el desarrollado de un DES ternario.

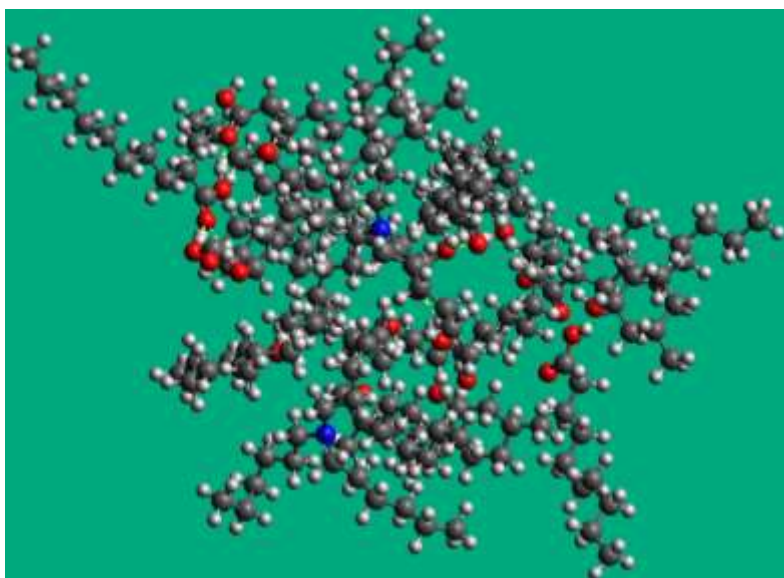


Figura 35: Modelo mentol/ácido decanoico/trihexilamina

Subsecuentemente, se adicionó un catión de Cu^{2+} el cual será el compuesto a extraer. En la siguiente figura se puede ver al catión (color marrón) ubicado al centro del DES y cerca de los átomos de nitrógeno, con la finalidad de provocar las mayores interacciones posibles.

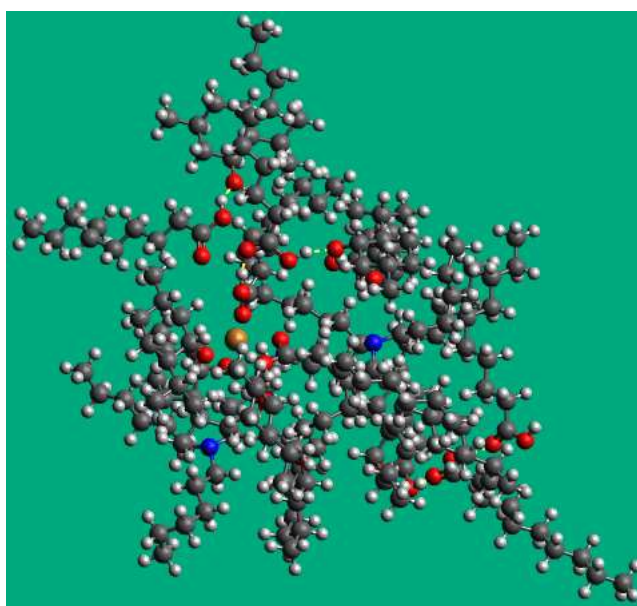
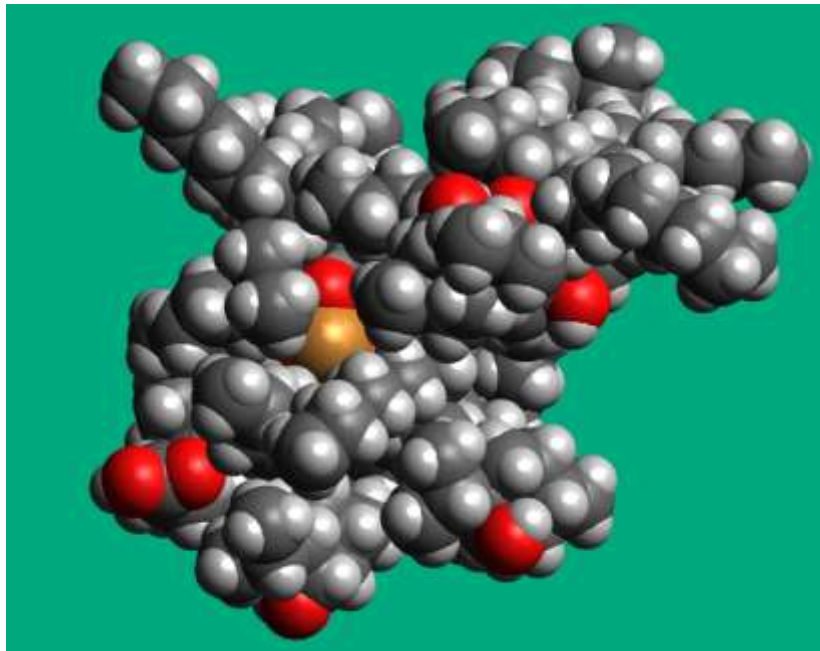
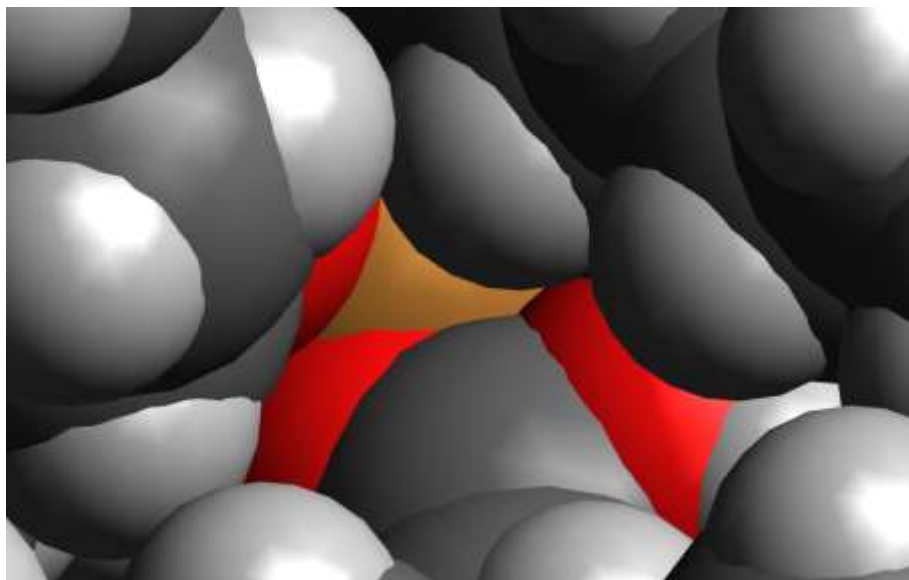


Figura 36: Modelo mentol/decanoico/trihexilamina/ Cu^{2+}

Avogadro está equipado con distintos tipos de pantalla para ayudar a una mejor interpretación molecular. Para este caso, se utilizó el tipo Esferas de Van der Waals el cual permite visualizar de una manera más precisa las interacciones que ocurren entre las moléculas presentes en la simulación.



(a)



(b)

Figura 37: Esferas de Van der Waals

En la figura 37 (a), se presenta el DES bajo el tipo de pantalla de esferas de Van der Waals, donde es posible ver el traslape de las moléculas, esto es un indicador de que existen interacciones entre las partes presentes. En la figura 37 (b) se hace un acercamiento al catión de Cu^{2+} y se observa que los átomos de oxígeno interaccionan con este catión, lo cual confirma que probablemente sea posible realizar la extracción de Cu^{2+} con el DES de mentol/ ácido decanoico y trihexilamina adicionada.

Es importante mencionar que pesa a que el oxígeno sí interacciona con el catión de Cu^{2+} , los átomos de nitrógeno no lo hacen, por lo cual se pone en duda la eficacia de la extracción. Además, debido a que estas simulaciones se realizan a una temperatura de 0 grados Kelvin (no se toman en cuenta los movimientos de los átomos y moléculas), se requiere de una mayor investigación para obtener resultados más confiables en extracciones con metales. Pese a que no se obtuvieron los resultados esperados, estos modelos son un buen indicador de que sería posible extraer iones de cobre mediante un DES.

5.4.2 Extracción de benzotiofeno

El benzotiofeno (BT) es un compuesto orgánico aromático. Se trata de un benceno fusionado a un anillo de tiofeno que se produce naturalmente como un constituyente de los depósitos relacionados con el petróleo y se utiliza principalmente en la industria y en la investigación.⁷⁹ Debido a esto, nace el interés por modelar un sistema de extracción para obtener el benzotiofeno a base de disolventes eutécticos profundos.

Se diseñó el modelo de BT (benzotiofeno), el cual se simuló bajo el campo de fuerzas de Merck Molecular Force Field (MMFF94), empleando los ácidos hexanocio y octanocio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2/\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$). Al realizar la extracción, se observó que la formación de enlaces ocurre únicamente entre los ácidos, por lo cual no hay interacción con BT.

Se esperaba que el benzotiofeno interaccionara a través del acoplamiento de los enlaces π de su estructura, pero el acercamiento entre los orbitales no fue el suficiente para que esto sucediera, ya que las moléculasceptoras de enlaces se situaron alrededor del BT interaccionando solo entre ellas. Este efecto se puede ver en la figura 38.

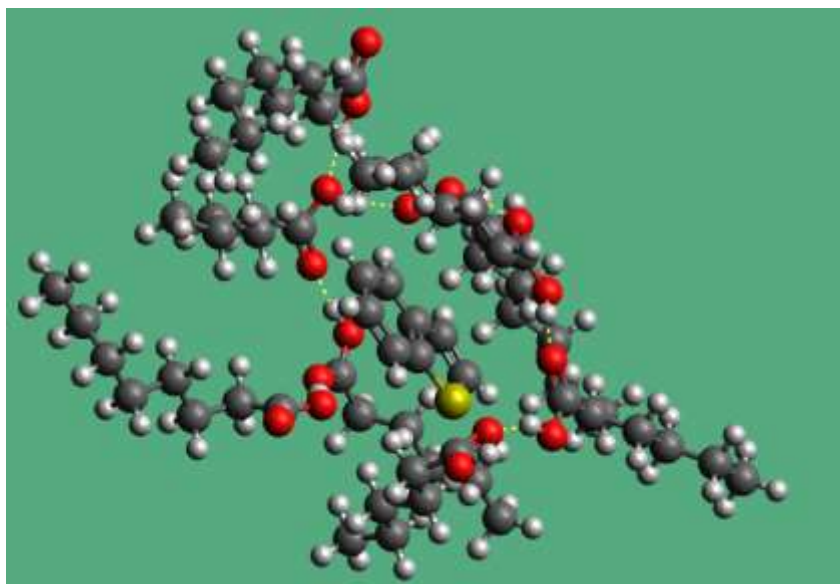


Figura 38: Modelo BT- C6/C8

Además, se realizó la combinación BT/EG con el propósito de que se mejorara la interacción de los orbitales π y lograr así formar puentes de hidrógeno. La figura 39 nos muestra que, pese a los esfuerzos realizados para intentar diseñar un DES hidrofóbico para la hidrodesulfuración, esto no fue posible ya que el BT sigue sin donar enlaces de hidrógeno.

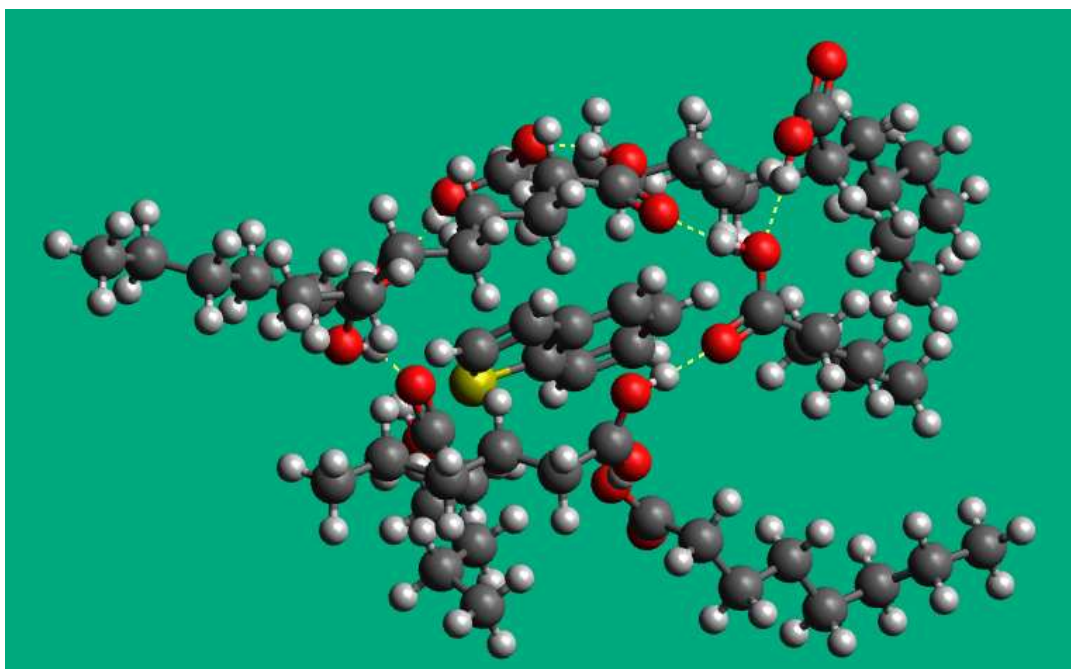
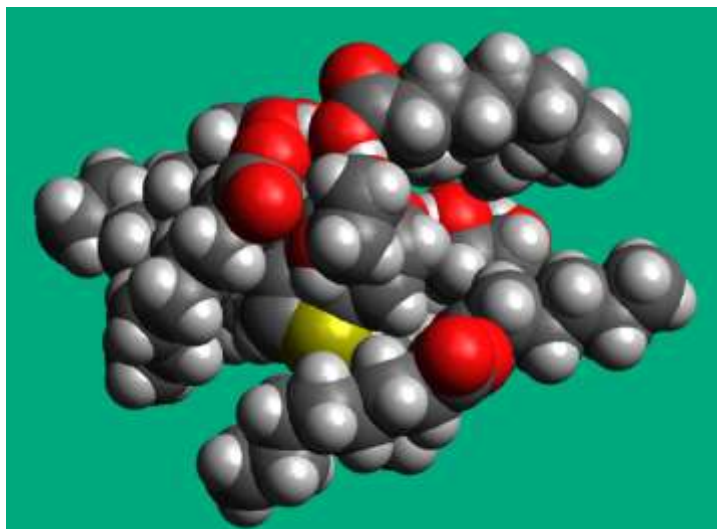
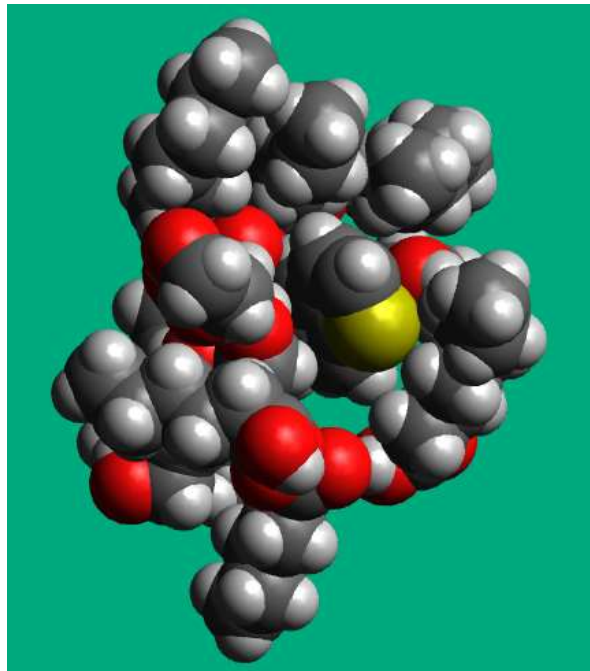


Figura 39: Modelo BT/EG

Para tener una mejor apreciación de las interacciones que se llevaron a cabo en este modelo, se emplearon las Esferas de Van der Waals. En las figuras 40 (a) y 40 (b) se visualiza que el átomo de azufre no interacciona con las moléculas presentes en el medio. La molécula de BT se posiciona en el centro, alrededor de los demás compuestos, pero no logra efectuarse la interacción.



(a)



(b)

Figura 40: Esferas de Van der Waals

5.4.3 Extracción de asfalto

Los asfaltenos son un conjunto de compuestos químicos orgánicos definidos como la fracción de crudo insoluble en compuestos alifáticos de bajo peso molecular, pero solubles en disolventes como el tolueno o benceno. Al ser la fracción pesada del petróleo, poseen altos puntos de ebullición, conformación amorfa y presentan interacciones polares.⁸⁰

Para averiguar si es posible realizar la extracción de este compuesto utilizando el programa Avogadro, se realizó una simulación para el modelo de asfalto, empleando moléculas de docosano y asfalto, las cuales fueron desarrolladas bajo el Campo de Fuerzas de General Amber "GAFF".

En la figura 41, se puede observar que se construyó un gran número de moléculas, las cuales intentan representar de manera muy general la constitución de un combustible. Los resultados de esta simulación muestran que no se formaron enlaces de hidrógeno entre las moléculas, ya que los átomos de azufre no lograron entrar en contacto con las moléculas de docosano.

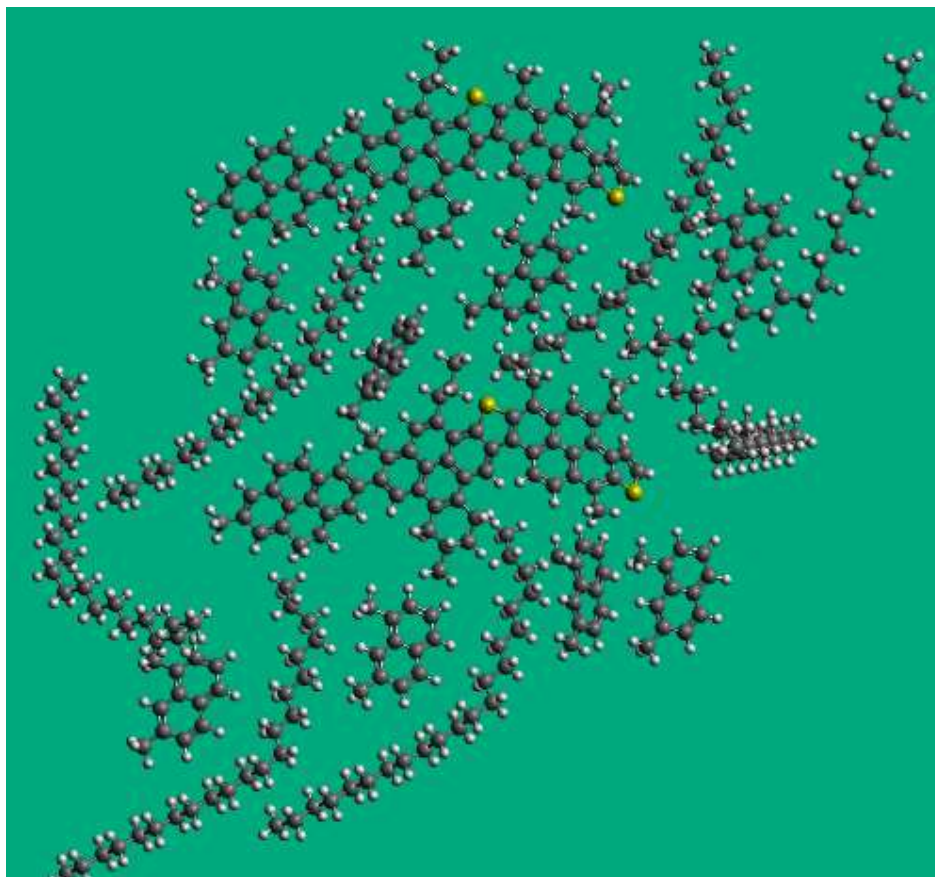


Figura 41: Modelo de asfalto

En esta figura, se puede ver como la molécula de docosano ($C_{22}H_{46}$) se introduce a la estructura del asfalteno ($C_{64}H_{52}S_2$), rompiéndola y disminuyendo así la viscosidad del fluido, lo cual puede tener una aplicación importante en el campo de la petroquímica por su actividad como surfactante. Es posible identificar un tensoactivo cuando las moléculas presentes en el modelo de simulación interfieren en la estructura de la molécula donadora de enlaces de hidrógeno. Este fenómeno provoca que la molécula se debilite y disminuyan las interacciones intramoleculares de su estructura, disminuyendo su viscosidad.

El resultado de esta simulación fue el diseño de un nuevo DES que tiene la característica de ser hidrofílico, el cual puede ser utilizado en el proceso de hidrodesulfuración de combustibles, debido a que el petróleo es hidrofóbico y se requiere de una fase que no se mezcle con él.

Por lo anterior, se demuestra una aplicación más del uso del programa Avogadro, ya que puede ser empleado para la identificación de nuevos tensoactivos para la disminución de la viscosidad de un fluido, el cual es particularmente útil en la industria del petróleo.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se llevaron a cabo simulaciones de disolventes eutécticos profundos tanto hidrofóbicos como hidrofílicos, mediante el programa de simulación Avogadro.

A través de la búsqueda bibliográfica se logró la identificación de distintos sistemas cuyos componentes tuvieran las características de ser sustancias aceptoras y donadoras de enlaces de hidrógeno, lo cual es la base para el diseño de los disolventes eutécticos profundos. Para cada uno de ellos, se hicieron distintas pruebas, en las cuales se trató de verificar la formación de enlaces de hidrógeno.

Al realizar la comparación entre el número de grupos ácidos disponibles para el diseño de un DES, se determinó que en los compuestos triácidos hay una mayor cantidad de grupos capaces de formar un enlace de hidrógeno. Los compuestos diácidos contiene una menor cantidad de grupos y en los monoácidos es limitada la posibilidad de formar un enlace de hidrógeno.

Con base en la investigación bibliográfica se identificó un modelo de disolvente eutéctico formado por tiourea y etilenglicol. Mediante el programa Avogadro fue posible establecer la formación de múltiples enlaces de hidrógeno entre los dos compuestos. Al adicionar moléculas de agua, se identificó que este DES tiene la característica de ser un DES hidrofílico.

Con base en las simulaciones, se determinó que es posible la formación de un disolvente eutéctico formado por mentol y ácido decanoico. Mediante pruebas de hidrofobicidad se determinó que es un DES hidrofóbico, lo cual se relaciona con el hecho de que tanto el mentol como el ácido decanoico son compuestos insolubles en agua.

Se empleó este modelo para realizar pruebas de extracción. Primero se realizó la extracción adicionando un catión de Cu^{2+} , sin embargo, la extracción no se llevó a cabo, ya que los modelos mostraron que no existe una interacción entre el catión y los dos compuestos que forman el DES. Por tal razón, se adicionaron dos moléculas de trihexilamina en su calidad de compuesto ligante, para determinar si existe una interacción con el catión Cu^{2+} y dio como resultado que sí es posible realizar la extracción del catión.

El DES diseñado con el ácido hexanocio y ácido octanocio se empleó para la extracción de benzotiofeno, sin embargo, no hubo formación de enlaces de hidrógeno debido a que el benzotiofeno no permitió el acoplamiento de los enlaces π de su estructura. Este tipo de DES no es útil para la extracción de compuestos sulfurados.

Con el modelo de docosano y asfalteno, se determinó que cuando una molécula interfiere en la estructura del DES, la parte donadora de enlaces de hidrógeno se debilita, afectando las interacciones intramoleculares del disolvente, provocando que la viscosidad del fluido disminuya. Estas interferencias pueden impedir la formación de un DES.

Con lo anterior, se comprobó la habilidad del programa Avogadro para la identificación de tensoactivos utilizados para disminuir la viscosidad de un fluido y el gran potencial que este tendría si se emplea en el campo de la industria petrolera.

Mediante este trabajo de tesis, se determinó que es posible obtener diseños de diferentes tipos de disolventes eutécticos profundos, a través de la identificación de enlaces de hidrógeno entre los compuestos que forman parte del DES. Con la adición de moléculas de agua se puede determinar si el DES diseñado tiene la característica de ser un disolvente hidrofílico o hidrofóbico. Finalmente, mediante las interacciones entre los compuestos a extraer y el DES se puede predecir si es posible llevarse a cabo una extracción de manera exitosa.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Horváth, I. T.; Anastas, P. T. Innovations and Green Chemistry. *Chemical Reviews* 2007, 107 (6), 2169–2173.
- (2) Losada, A. Reacciones Libres de Disolventes Como Una Forma de Exponer Los Conceptos de Química Verde., Colombia, 2019, Vol. 11.
- (3) Poliakoff, M.; Licence, P. Green Chemistry. *Nature* 2007, 450, 810–812.
- (4) Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research* 2002, 35 (9), 686–693.
- (5) SEMARNAT. *Industria Química: Guía a La Asociación Nacional de La Industria Química.*; México, 2015.
- (6) Tucker, J. L. Green Chemistry, a Pharmaceutical Perspective. *Organic Process Research and Development* 2006, 10 (2), 315–319.
- (7) Iles, A. Shifting to Green Chemistry: The Need for Innovations in Sustainability Marketing. *Business Strategy and the Environment* 2008, 17 (8), 524–535.
- (8) Schaub, T. Efficient Industrial Organic Synthesis and the Principles of Green Chemistry. *Chemistry - A European Journal* 2021, 27 (6), 1865–1869.
- (9) Badui, S. *Química de Los Alimentos*, Cuarta Edición.; Pearson Educación: Ciudad de México, 2006; Vol. 1.
- (10) Guadarrama, R. A. Análisis Molecular de La Constante Dieléctrica En Función de La Tensión Superficial de Un Fluido Polar., México, 2020.
- (11) Marcia Simone, G. R. *La Importancia Del Acuífero Guaraní Para Sudamérica: Relación Abundancia-Escasez*; Argentina, 2014.
- (12) Shiva, V. *El Mundo En El Límite: La Vida En El Capitalismo Global.*; Barcelona, 2001; Vol. 1, pp 12–25.
- (13) Agudelo, R. M. El Agua, Recurso Estratégico Del Siglo XXI. *Universidad de Antioquia* 2005, 23, 91–101.
- (14) Escribano, B.; de Robles, R.; Escribano, B. Una Visión Sostenibilista Sobre La Escasez Del Agua Dulce En El Mundo. *Revista Internacional de Sostenibilidad, Tecnología y Humanismo* 2007, 2, 85–152.

- (15) Velasco, R. J.; Villada, H. S.; Carrera, J. E. Applications of Supercritical Fluids in the Agroindustry. *Información Tecnológica* 2007, 18 (1), 53–65.
- (16) Sotelo Sancho, J. L.; Ovejero Escudero, G. Procesos Con Fluidos Supercríticos. *Universidad Complutense* 2003, 15–23.
- (17) Hernández Ramos, E. J. Equilibrio Entre Fases Para La Aplicación de Solventes Verdes En Tecnología de Alimentos., Madrid, 2010.
- (18) Esquivel, A.; Vargas, P. Uso de Aceites Esenciales Extraídos Por Medio de Fluidos Supercríticos Para La Elaboración de Alimentos Funcionales. *Tecnología en Marcha* 2007, 4, 41–50.
- (19) Rosales Salgado, R. Disolventes. *Proyecto Fitema* 2018, 2, 1–37.
- (20) Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. *Manual Del Protocolo de Montreal Relativo a Las Sustancias Que Agotan La Capa de Ozono*; Nairobi, Kenia, 2016.
- (21) Romero Salvador, A. Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente: Un Nuevo Medio Para Las Reacciones Químicas, Colombia, 2008, Vol. 102.
- (22) Castillo Borja, F. Líquidos Iónicos : Métodos de Síntesis y Aplicaciones. *Conciencia Tecnológica* 2015, 49, 52–56.
- (23) Celma Rodríguez, I. Líquidos Iónicos: Propiedades, Síntesis y Aplicaciones, España, 2017.
- (24) Verdía Bárbara, P. Diseño y Síntesis de Líquidos Iónicos Para Aplicaciones Específicas., España, 2012.
- (25) Vidal Vides, C. Disolventes Eutécticos Profundos (DES, Deep Eutectic Solvents): Nuevos Disolventes Biorenovables En Catálisis Homogénea Mediada Por Metales de Transición., España, 2013.
- (26) Vladimir, M.; Egorov, D.; Djigailo, D.; Momotenko, D. Task-Specific Ionic Liquid Trioctylmethylammonium Salicylate as Extraction solvent for Transition Metal Ions. *Talanta* 2013, 25 (9), 1178–1182.
- (27) Sanchez, J. Formación Y Caracterización De Disolventes Eutécticos Profundos : Aplicación a La. 2019.
- (28) Dwamena, A. K. Recent Advances in Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Extraction. *Separations*. 2019.
- (29) Warrag, S. E. E.; Peters, C. J.; Kroon, M. C. Deep Eutectic Solvents for Highly Efficient Separations in Oil and Gas Industries. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2017, 5, 55–60.

- (30) Waite, S. L.; Li, H.; Page, A. J. NO₂ Solvation Structure in Choline Chloride Deep Eutectic Solvents - The Role of the Hydrogen Bond Donor. *Journal of Physical Chemistry B* 2018, 122 (15), 4336–4344.
- (31) Vanda, H.; Dai, Y.; Wilson, E. G.; Verpoorte, R.; Choi, Y. H. Green Solvents from Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents to Natural Deep Eutectic Solvents. *Comptes Rendus Chimie* 2018, 21 (6), 628–638.
- (32) Karrer, P.; Eugster, C. H. Synthese von Carotinoiden II. Totalsynthese Des B-Carotins I, 1950, Vol. 33.
- (33) Janssen, C. H. C.; Kroon, M. C.; Metz, S. J.; van Spronsen, J.; Witkamp, G. J. Extraction of Sodium Chloride from Water and Solubility of Water in Hydrophobic Trialkylammonium Alkanoate-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010, 55 (9), 3391–3394.
- (34) Li, C.; Li, D.; Zou, S.; Li, Z.; Yin, J.; Wang, A.; Cui, Y.; Yao, Z.; Zhao, Q. Extraction Desulfurization Process of Fuels with Ammonium-Based Deep Eutectic Solvents. *Green Chemistry* 2013, 15 (10), 2793–2799.
- (35) Norma Oficial Mexicana Nom-114-STPS 1994, Sistema Para La Identificacion y Comunicacion de Riesgos Por Sustancias Químicas En Los Centros de Trabajo. In *Norma Oficial Mexicana*; Diario Oficial de la Federación: Mexico, 1994.
- (36) Luo, H.; Huang, J. F.; Dai, S. Solvent Extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ Using Protic Amide-Based Ionic Liquids. *Separation Science and Technology* 2010, 45 (12), 1679–1688.
- (37) Florindo, C.; Romero, L.; Rintoul, I.; Branco, L. C.; Marrucho, I. M. From Phase Change Materials to Green Solvents: Hydrophobic Low Viscous Fatty Acid-Based Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2018, 6 (3), 3888–3895.
- (38) Makoś, P.; Boczkaj, G. Deep Eutectic Solvents Based Highly Efficient Extractive Desulfurization of Fuels – Eco-Friendly Approach. *Journal of Molecular Liquids* 2019, 296.
- (39) Thawarkar, S.; Khupse, N. D.; Shinde, D. R.; Kumar, A. Understanding the Behavior of Mixtures of Protic-Aprotic and Protic-Protic Ionic Liquids: Conductivity, Viscosity, Diffusion Coefficient and Ionicity. *Journal of Molecular Liquids* 2019, 276, 986–994.
- (40) Díaz Álvares, J. C.; Martínez Rey, R.; Barrero Acosta, R. Líquidos Iónicos: Propiedades Fisicoquímicas y Aplicación Potencial En El Mejoramiento de Crudos Pesados. *Revista ION* 2012, 25, 61–87.

- (41) Chandran, D.; Khalid, M.; Walvekar, R.; Mubarak, N. M.; Dharaskar, S.; Wong, W. Y.; Gupta, T. C. S. M. Deep Eutectic Solvents for Extraction-Desulphurization: A Review. *Journal of Molecular Liquids* 2019, 275, 312–322.
- (42) Pang, K.; Hou, Y.; Wu, W.; Guo, W.; Peng, W.; Marsh, K. N. Efficient Separation of Phenols from Oils via Forming Deep Eutectic Solvents. *Green Chemistry* 2012, 14 (9), 2398–2401.
- (43) Janssen, C. H. C. Prevailing Mechanisms in Pseudo-Protic Ionic Liquid Metal Extractions. *Journal of Molecular Liquids* 2020, 304.
- (44) Ricardo Martínez, A. Líquidos Iónicos: Propiedades Fisicoquímicas y Aplicación Potencial En El Mejoramiento de Crudos Pesados. *Revista ION* 2012, 25 (1).
- (45) Messadi, A.; Mohamadou, A.; Boudesocque, S.; Dupont, L.; Guillon, E. Task-Specific Ionic Liquid with Coordinating Anion for Heavy Metal Ion Extraction: Cation Exchange versus Ion-Pair Extraction. *Separation and Purification Technology* 2013, 107, 172–178.
- (46) Egorov, V. M.; Djigailo, D. I.; Momotenko, D. S.; Chernyshov, D. v.; Torocheshnikova, I. I.; Smirnova, S. v.; Pletnev, I. v. Task-Specific Ionic Liquid Trioctylmethylammonium Salicylate as Extraction Solvent for Transition Metal Ions. *Talanta* 2010, 80 (3), 1177–1182.
- (47) Csapó, J.; Stefler, J.; Martin, T. G.; Makray, S.; Csapó-Kiss, Z. Composition of Mares' Colostrum and Milk. Fat Content, Fatty Acid Composition and Vitamin Content. *International Dairy Journal* 1995, 5 (4), 393–402.
- (48) Soriguer, F.; Esteva, I.; Rojo-Martínez, G.; Ruiz de Adana, M. S.; Dobarganes, M. C.; García-Almeida, J. M.; Tinahones, F.; Beltrán, M.; González-Romero, S.; Oliveira, G.; Gómez-Zumaquero, J. M. Oleic Acid from Cooking Oils Is Associated with Lower Insulin Resistance in the General Population (Pizarra Study). *European Journal of Endocrinology* 2004, 150 (1), 33–39. <https://doi.org/10.1530/eje.0.1500033>.
- (49) Zhang, Q.; de Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chemical Society Reviews* 2012, 41 (21), 7108–7146.
- (50) SEMARNAT. *Guía Para La Elaboración de La Cédula de Operación Anual: Industria Metalúrgica*; México, 2018.
- (51) Oller Cavallé, N. Exposición Simultánea a Varios Agentes Químicos: Criterios Generales de Evaluación Del Riesgo. *Notas Técnicas de Prevención* 2011, 925.

- (52) Procentese, A.; Johnson, E.; Orr, V.; Garruto Campanile, A.; Wood, J. A.; Marzocchella, A.; Rehmman, L. Deep Eutectic Solvent Pretreatment and Subsequent Saccharification of Corncob. *Bioresource Technology* 2015, 192, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.053>.
- (53) van Osch, D. J. G. P.; Zubeir, L. F.; van den Bruinhorst, A.; Rocha, M. A. A.; Kroon, M. C. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Water-Immiscible Extractants. *Royal Society Of Chemistry* 2015, 17 (9), 4518–4521.
- (54) Stojanovic, A.; Keppler, B. K. Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. *Separation Science and Technology* 2012, 47 (2), 189–203.
- (55) Sierra, A. Meléndez, L. Ramírez, A. Arroyo, M. La Química Verde y El Desarrollo Sustentable. *Red de Revistas Científicas de América Latina* 2015, VI (9).
- (56) Martins, M. A. R.; Pinho, S. P.; Coutinho, J. A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. *Journal of Solution Chemistry* 2019, 48 (7).
- (57) Alonso, D.; Baeza, A.; Chinchilla, R.; Gómez Lucas, C.; Guillena, G.; Marset, X.; Pastor, I.; Ramón, D.; Ros Níguez, D.; Saavedra, B. Mezclas Eutécticas Como Alternativa Sostenible a Los Disolventes Convencionales En Química Orgánica. *Anales de la Real Sociedad Española de Química* 2018, 114 (2), 79–87.
- (58) Osowska, N.; Ruzik, L. New Potentials in the Extraction of Trace Metal Using Natural Deep Eutectic Solvents (NADES). *Food Analytical Methods* 2019, 12 (4), 926–935.
- (59) Dai, Y.; van Spronsen, J.; Witkamp, G. J.; Verpoorte, R.; Choi, Y. H. Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology. *Analytica Chimica Acta* 2013, 766, 61–68.
- (60) Espino Belén, M. Extractos de Plantas Medicinales de La Región de Cuyo Como Ingredientes Activos En Formulaciones Tópicas, 2019.
- (61) Cunha, S. C.; Fernandes, J. O. Extraction Techniques with Deep Eutectic Solvents. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2018.
- (62) Iwadate, Y. Structures and Properties of Rare-Earth Molten Salts. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Chiba University: Chiba, Japón, 2014; Vol. 44, pp 87–167.
- (63) Koning, S. Molten Salts Systems Other Applications Link to Solar Power Plants. *NREL Trough Meeting 2007* 2007, 32.

- (64) Lange, M. A. *Renewable Energy and Water Resources*; Elsevier, 2013; Vol. 3.
- (65) Delpech, S. Molten Salts for Nuclear Applications. *Molten Salts Chemistry* 2013, 498–517.
- (66) Li, Q.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications | Aluminum. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 2009, 695–708.
- (67) Sridharan, K.; Allen, T. R. Corrosion in Molten Salts. In *Molten Salts Chemistry*; University of Wisconsin-Madison: Madison, Wisconsin, 2013; Vol. 1, pp 241–267.
- (68) Hutchison, G. *Learning Avogadro - The Molecular Editor*; GitBook: Pittsburgh, Pennsylvania, 2015.
- (69) Cerqueira, N. *Avogadro*; 2016; Vol. 4.
- (70) Ávila, E.; Mora, A. *El Enlace Puente de Hidrógeno y Sus Aplicaciones.*; Universidad de los Andes: Venezuela, 2004; Vol. 1.
- (71) Seijas, Luis. Estudio de Sistemas Moleculares Unidos Mediante Enlaces de Hidrógeno, Venezuela, 2018.
- (72) Namís, A. J. Electronegatividad. In *Química: una ciencia sorprendente*; 2004; pp 140–153.
- (73) Diez, H.; Riega, R.; Almeida; Rincón, L. Interpretación de La Partición de La Energía de Muchos Cuerpos En Agregados de Agua Formados Por La Interacción de Enlace de Hidrógeno. *Revista Mexicana de Física* 2004, 52 (3), 204–207.
- (74) Germán-Acacio, M. Construcción de Materiales Cristalinos Híbridos Orgánico-Inorgánico Por Medio de Enlaces de Hidrógeno., Ciudad de México, 2009.
- (75) Artemova, S.; Jaillet, L.; Redon, S. Automatic Molecular Structure Perception for the Universal Force Field. *Journal of Computational Chemistry* 2016, 37 (13), 1191–1204.
- (76) Sprenger, K. G.; Jaeger, V. W.; Pfaendtner, J. The General AMBER Force Field (GAFF) Can Accurately Predict Thermodynamic and Transport Properties of Many Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B* 2015, 119 (18), 5882–5895.
- (77) Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. *Development and Testing of a General Amber Force Field*; Houston, Texas, 2004; Vol. 25.

- (78) Halgren, T. A. Merck Molecular Force Field II. MMFF94 van Der Waals and Electrostatic Parameters for Intermolecular Interactions. *Journal of Computational Chemistry* 1995, 17, 521–549.
- (79) E. Bååth; Díaz-Raviña, M.; Bakken, L. R. Microbial Biomass, Community Structure and Metal Tolerance of a Naturally Pb-Enriched Forest Soil. *Microbial Ecology* 2005, 50 (4), 496–505. <https://doi.org/10.1007/s00248-005-0008-3>.
- (80) López Zavaleta, W. E.; Lozano Anampa, O. Alternativas de Refinación Electrolítica de Cobre Blister, Perú, 2012.
- (81) Scherer, R.; Malvesti, Á.; Pergeher, S. Estudio de Absorción de Compuestos Sulfurados Utilizando Un Diesel Comercial Dopado Con Benzotiofeno. *Quim Nova* 2009, 32, 34–37.
- (82) Alayon, M. *Asfaltenos: Ocurrencia y Floculación.*; Ministerio de Ciencia y Tecnología: Mérida, Venezuela, 2004.
- (83) Cornell, Taylor; Hutchison, Geoffrey. Avogadro: Molecular Editor and Visualization. Pittsburgh, Pennsylvania. Published GitBook. 2015.