



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**DISEÑO Y DESARROLLO DE DISOLVENTES EUTÉCTICOS CON BASE EN
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

ANA KAREN BONIFACIO SANCHEZ

DIRECTOR DE TESIS

Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN



Ciudad universitaria, Cd. De México, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: M. EN C. JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET

VOCAL: DR. MARTIN RIVERA TOLEDO

SECRETARIO: DR. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN

1° SUPLENTE: DR. MIQUEL GIMENO SECO

2° SUPLENTE: DR. ALBERTO ROSAS ABURTO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO E,
LABORATORIO 213

ASESOR DEL TEMA:

CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN

SUPERVISOR TÉCNICO:

IVÁN PÉREZ SOLARES

SUSTENTANTE:

ANA KAREN BONIFACIO SANCHEZ

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la formación académica brindada. Así como a los profesores, investigadores y personal que labora en ella, por el apoyo, servicio y guía durante este periodo.

A mi asesor el Dr. Camiel H.C. Janssen por su comprensión, guía y hospitalidad durante el periodo de realización de esta tesis.

A los miembros que conforman el H. jurado, el M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, el Dr. Martín Rivera Toledo, el Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen, el Dr. Miquel Gimeno seco y el Dr. Alberto Rosas Aburto, por sus comentarios en la revisión de este trabajo, así como por ser parte de mi formación académica.

Al M. en C. Javier Tadeo León del Laboratorio de Espectroscopia Atómica LANGEM del Instituto de Geología de la UNAM, por los análisis de muestras selectas mediante ICP-OES.

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.

Al programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP 5000-9175) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo financiero.

Índice de contenido

1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1 Uso de disolventes convencionales	5
2.1.1 Uso de disolventes en escala de laboratorio	5
2.1.2 Uso de disolventes en la industria	6
2.2 Problemas del uso de disolventes convencionales	10
2.2.1 Seguridad ambiental	10
2.2.2 Seguridad industrial	11
2.2.3 Seguridad sanitaria	13
2.3 Impacto económico de disolventes convencionales.....	14
2.4 Desarrollo de nuevos disolventes	18
3. Marco teórico.....	20
3.1 Disolventes convencionales.....	20
3.1.1 Disolventes polares / no polares	20
3.1.2 Disolventes hidrofóbicos / hidrofílicos	22
3.1.3 Hidrocarburos como disolventes.....	23
3.1.4 Disolventes aromáticos / no aromáticos	23
3.2 Disolventes eutécticos profundos (DES).....	24
3.2.1 Puentes de hidrógeno.....	25
3.2.2 Comportamiento eutéctico	27
3.2.3 Propiedades físicas de los DES.....	28
3.2.4 Ventajas y desventajas de los DES	30
3.3 Disolventes eutécticos profundos naturales (NADES)	31
3.3.1 Propiedades físicas de los NADES.....	31
3.3.2 Ventajas y desventajas de los NADES	32
3.3.3 Ejemplos de NADES.....	33
3.3.4 Desarrollo y aplicación del NADES sintetizado.....	33
3.4 Sustancias utilizadas en este trabajo de investigación	34
4. Hipótesis y objetivos	38
4.1 Hipótesis	38
4.2 Objetivo general	38
4.3 Objetivos particulares.....	38

5. Metodología.....	39
5.1 Reactivos	39
5.2 Equipos.....	39
5.3 Síntesis y selección de los NADES.....	39
5.4 Extracciones líquido-líquido	41
5.4.1 Preparación de las fases acuosas de diferentes metales	41
5.4.2 Extracciones de diferentes metales con NADES	41
5.4.3 Extracciones de diferentes metales con NADES y ligantes.....	43
5.5 Análisis por la técnica ICP-OES.....	45
5.5.1 Datos obtenidos mediante la técnica de análisis ICP-OES.....	47
6. Resultados y discusión de resultados.....	48
6.1 Síntesis y selección del disolvente eutéctico profundo natural NADES ..	48
6.2 Determinación de los radios molares del NADES seleccionado	52
6.3 Modificaciones a la síntesis del NADES seleccionado.....	54
6.4 Extracciones líquido-líquido	55
6.4.1 Variación de la relación molar.....	55
6.4.2 Variación de la relación molar en presencia de un ligante.....	57
6.4.3 Variación de la concentración de los metales en presencia de un ligante	61
6.4.4 Variación de la concentración para extracciones de In^{3+}	66
6.4.5 Variación de ligantes para extracciones de In^{3+}	67
7. Conclusiones.....	69
8. Bibliografía	71

índice de tablas

Tabla 1. Técnicas de laboratorio relacionadas con el uso de disolventes.....	5
Tabla 2. Procesos de separación industriales con uso de disolventes	7
Tabla 3. Sectores industriales que utilizan disolventes para procesos de limpieza.....	8
Tabla 4. Tipos de procesos de limpieza con disolventes.....	8
Tabla 5. Tipos de recubrimientos (resinas) y sus aplicaciones.....	9
Tabla 6. Leyes y Normas Oficiales Mexicanas para la protección del medio ambiente que se relacionan con el uso de disolventes	11
Tabla 7. Medidas de prevención para el manejo de sustancias inflamables y volátiles.....	12
Tabla 8. Normas Oficiales Mexicanas que regulan el manejo de sustancias químicas peligrosas	13
Tabla 9. Factores que influyen en la exposición a disolventes convencionales	13
Tabla 10. Normas Oficiales Mexicanas que regulan la exposición a sustancias químicas	14
Tabla 11. 12 principios de la química verde.....	18
Tabla 12. Variación de la solubilidad de sustancias con grupos -OH.....	21
Tabla 13. Clasificación de los disolventes eutécticos profundos DES.....	25
Tabla 14. Combinaciones de ácidos carboxílicos probadas para la síntesis del NADES de esta investigación.....	40
Tabla 15. Disoluciones utilizadas para las extracciones líquido-líquido con los NADES seleccionados.....	41
Tabla 16. Monitoreo del cambio de fase para los diferentes NADES sintetizados	49
Tabla 17. Monitoreo del cambio de fase para el NADES de C ₈ OOH:C ₁₀ OOH en diferentes relaciones molares.....	53

Índice de figuras

Figura 1. Síntesis de sertralina.....	10
Figura 2. Estructura de los costos ocultos.....	16
Figura 3. Estructuras resonantes de la molécula de benceno	24
Figura 4. Interacción por puentes de hidrógeno en agua	26
Figura 5. Sustancias aceptoras-donadoras de puentes de hidrógeno	26
Figura 6. Diagrama de fase sólido – líquido para una mezcla binaria	27
Figura 7. Estructura química del ácido octanoico.....	34
Figura 8. Estructura química del ácido decanoico	35
Figura 9. Estructura química del ácido dodecanoico.....	35
Figura 10. Estructura química del ácido tetradecanoico	35
Figura 11. Estructura química del ácido hexadecanoico.....	36
Figura 12. Estructura química de la trihexilamina	36
Figura 13. Estructura química de la trioctilamina.....	37
Figura 14. Proceso de extracción líquido-líquido de diversos metales sin ligantes.....	42
Figura 15. Proceso de extracción líquido-líquido de diversos metales con ligantes.....	44
Figura 16. Esquema de los componentes principales y el diseño de un instrumento para análisis ICP-OES	45
Figura 17. Diagramas de energía simplificados de la excitación/ionización de los electrones de una sustancia.....	46
Figura 18. Diagramas de energía simplificados para la explicación del espectro de emisión de un elemento	47
Figura 19. Variación ilustrativa de la temperatura eutéctica en relación con la temperatura de fusión de los compuestos puros.....	51
Figura 20. Aspecto físico de los diferentes NADES sintetizados	52
Figura 21. Aspecto físico del NADES C8OOH:C10OOH en diferentes relaciones molares	52

Índice de gráficas

Gráfica 1. Distribución de empleos de la industria química en México 2018.....	15
Gráfica 2. Eficiencias de extracción de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares	55
Gráfica 3. Eficiencias de extracción de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares con T_8A como ligante	57
Gráfica 4. Comparación de las eficiencias de extracción de Cu^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares en presencia y ausencia de T_8A como ligante.....	58
Gráfica 5. Comparación de las eficiencias de extracción de Zn^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares en presencia y ausencia de T_8A como ligante.....	58
Gráfica 6. Comparación de las eficiencias de extracción de Sr^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares en presencia y ausencia de T_8A como ligante.....	59
Gráfica 7. Comparación de las eficiencias de extracción de In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares en presencia y ausencia de T_8A como ligante.....	60
Gráfica 8. Eficiencias de extracción de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones de los metales y con T_8A como ligante	61
Gráfica 9. Eficiencias de extracción de Cu^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones y con T_8A como ligante	62
Gráfica 10. Eficiencias de extracción de Zn^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones y con T_8A como ligante	63
Gráfica 11. Eficiencias de extracción de Sr^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones y con T_8A como ligante	64
Gráfica 12. Eficiencias de extracción de In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones y con T_8A como ligante	65
Gráfica 13. Eficiencias de extracción de In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones en ausencia de ligante	66
Gráfica 14. Eficiencias de extracción de In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 con diferentes ligantes.....	67

Nomenclatura

Abreviación	Significado
DES	Deep Eutectic Solvent (disolvente eutéctico profundo)
NADES	Natural Deep Eutectic Solvent (disolvente eutéctico profundo natural)
CO₂	Dióxido de carbono
PCB	Printed circuit board (placa de circuito impreso)
THF	Tetrahidrofurano
Cu(NO₃)₂	Nitrato de cobre
Zn(NO₃)₂	Nitrato de zinc
Sr(NO₃)₂	Nitrato de estroncio
In(NO₃)₂	Nitrato de indio
Cu²⁺	Ion cobre 2+
Zn²⁺	Ion zinc 2+
In³⁺	Ion indio 3+
(NO₃)⁻	Ion nitrato
C₈OOH	Ácido octanoico
C₁₀OOH	Ácido decanoico
C₁₂OOH	Ácido dodecanoico
C₁₄OOH	Ácido tetradecanoico
C₁₆OOH	Ácido hexadecanoico
T₆A	Trihexilamina
T₈A	Trioctilamina
T_{amb}	Temperatura ambiente
ICP	Inductively Coupled Plasma (plasma acoplado inductivamente)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente)

Resumen

Los disolventes eutécticos profundos naturales (NADES por sus siglas en inglés) son disolventes que siguen varios principios de la química verde. Estas sustancias son una subcategoría de los disolventes eutécticos (DES). Los DES son una nueva categoría de disolventes, que consisten en dos o más compuestos que forman puentes de hidrogeno entre ellos mismos. Esto resulta en un punto eutéctico cuya temperatura es inferior a las temperaturas de fusión de los componentes puros en cual consiste el DES. La diferencia de los NADES con estos disolventes son sus constituyentes de origen natural, como los azúcares, alcoholes, aminoácidos, ácidos orgánicos o derivados de la colina [1].

En este trabajo se realizó la síntesis de disolventes eutécticos profundos naturales con base en ácidos carboxílicos que pueden ser obtenidos desde fuentes naturales para su posible aplicación en extracciones de metales desde fases acuosas. Posteriormente, se evaluó su uso en extracciones de metales como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+} . Las extracciones realizadas fueron líquido-líquido y en ellas se estudió el efecto de variables como el radio molar, la concentración de los metales en fase acuosa y la presencia de ligantes como trihexilamina y trioctilamina.

Como resultado se obtuvieron cuatro disolventes eutécticos profundos naturales con la combinación de los ácidos carboxílicos C_8OOH y C_{10}OOH en las relaciones molares 3:1, 2:1, 1:1 y 1:2. De los cuatro elementos de trabajo la mayor extracción obtenida fue para In^{3+} , con resultados iguales o mayores al 78%, dependiendo de las condiciones de extracción, mientras que las eficiencias de los demás elementos fueron iguales o menores al 19%.

Para In^{3+} se observó que el impedimento estérico es un factor que interfiere en las extracciones. Sus efectos fueron visibles en los experimentos de variación de radio molar, así como los relacionados con la presencia de ligante. Concerniente a la variación de la concentración se identificó que este elemento presenta efectos de saturación.

Los resultados de este trabajo pueden contribuir al desarrollo de los DES, que se consideran como una alternativa a los disolventes convencionales en la

extracción de metales, con beneficios a nivel ambiental, económico y de seguridad.

1. Introducción

Los disolventes son sustancias que se han utilizado a lo largo de los años en diferentes ámbitos, como el hogar, la investigación y la industria. Este término, contrario a la connotación coloquial que se le puede adjudicar, refiere a una sustancia que es capaz de disolver a otra, sin que sea necesariamente tóxica o inflamable.

Las aplicaciones de estas sustancias son variadas, y para determinarlas se consideran tanto sus propiedades físicas como sus propiedades químicas (como punto de fusión, punto de ebullición, polaridad, volatilidad, viscosidad, etc.). La solubilización de una sustancia en otra es posible si existen interacciones similares, como lo sugiere la frase “lo semejante disuelve a lo semejante”, que de cierta manera refleja las conclusiones que se obtienen al analizar la afinidad de una sustancia con otra mediante conceptos como la polaridad, la densidad de carga, el carácter hidrofóbico o hidrofílico, etc.

Algunos ejemplos del uso de los disolventes son los que se describen a continuación y que refieren tanto a actividades en laboratorio como a procesos industriales de producción.

A escala de laboratorio, algunos ejemplos del empleo de disolventes son su uso como medio de síntesis y su implementación en la separación de los componentes de una muestra. En esta última actividad el objetivo puede ser su obtención (procesos de purificación o extracción) o su preparación para un análisis posterior mediante equipos especializados (procesos de preparación de muestra) [2]–[5].

Referente a la escala industrial, el uso de disolventes es más diverso. Esto debido a que su uso no es exclusivo de un sector, y estos se utilizan en procesos como los de la industria alimentaria, petrolera, de tecnología, farmacéutica, pinturas, recubrimientos, papel, manejo de residuos, metalurgia, entre otros [6]–[12]. En cada uno de estos procesos los disolventes pueden estar presentes en una o varias etapas y las aplicaciones son específicas o están enfocadas a un objetivo, por ejemplo, en la ingeniería ambiental existen procesos que utilizan disolventes para la recuperación de sulfato de cobre de un lodo industrial,

mientras que en la industria alimentaria se utiliza CO₂ supercrítico para la obtención de sustancias como cafeína y nicotina [13], [14].

Como se puede observar, existen diversas aplicaciones de los disolventes, y esto hace que exista una amplia variedad de ellos, sin embargo, esta diversidad también genera riesgos. Esto debido a que, aunque en cada aplicación la cantidad requerida de disolvente es diferente, generalmente se utilizan grandes volúmenes. Por ejemplo, simplemente para la producción de papel a partir de la pulpa se requieren entre 10–110 m³ de agua por tonelada de producto [12].

En la situación anterior, el riesgo existe a razón de que el requerimiento de un gran volumen de disolvente de manera constante podría provocar un abuso de los recursos y comprometer su disponibilidad a largo plazo (como en el caso del agua). Además, otro riesgo es que una gran cantidad de estos disolventes no se recicla ni se reincorpora en las actividades donde se utilizaron, por lo que posteriormente se consideran como desechos [10], [15].

Cuando un disolvente se convierte en un desecho, la mayoría de las veces su manejo se presenta como un reto económico y ambiental. Esto a razón de que no existe un tratamiento único y como consecuencia la implementación de alguno suele representar costos adicionales. Estos costos pueden variar de acuerdo con la composición de la mezcla a tratar, las propiedades químicas y físicas de los disolventes, y de acuerdo con el riesgo que representan hacia el medio ambiente y la salud humana.

En las situaciones donde el costo de manejo de desechos es alto, esto tiende a solucionarse con la implementación de malas prácticas, donde estas sustancias se descargan al ambiente sin tratamiento o sin seguimiento de la regulación del país. Esto tiene como consecuencia la contaminación del entorno, con efectos tanto en los cuerpos de agua, en los organismos que los habitan y en los suelos cercanos al punto de contaminación [16].

El uso de disolventes es un tema amplio y con el impacto que tiene su uso tanto a nivel ambiental como económico (ya que también existen costos asociados con el manejo de estas sustancias y no solo con los desechos) es lógico que el interés en reducir o mitigar sus efectos haya cobrado relevancia con el paso del

tiempo, y que esto haya contribuido al surgimiento de filosofías como la química verde.

La química verde puede definirse como una filosofía que busca la fusión entre el desarrollo de las actividades actuales y procedimientos sostenibles para el ambiente y la vida en la tierra. Esto mediante la implementación de 12 principios que enlistan acciones como el uso de sustancias menos dañinas, la implementación de acciones que logren una mayor eficiencia y seguridad en los procesos, entre otros [17], [18].

Con esta estrategia, es que desde hace unas décadas la comunidad científica ha comenzado una búsqueda de alternativas a los disolventes convencionales. Este proceso no ha sido fácil, ya que no existe un disolvente universal que simplifique los problemas de contaminación y tratamiento de residuos. Además, que el diseño de disolventes es una tarea multifactorial, donde no solo basta con que una sustancia tenga un buen desempeño químico, sino que también debe ser económica y tecnológicamente viable, así como poder obtenerse de fuentes sostenibles y que no represente un riesgo ambiental mayor que los convencionales [19].

Ante este panorama se han desarrollado algunos disolventes no convencionales, entre los que se enlistan los fluidos supercríticos, los líquidos iónicos y los disolventes eutécticos profundos (DES por sus siglas en inglés) [6]. No obstante, aunque algunos de estos disolventes son alternativas a los disolventes actuales, no representan totalmente una opción verde. Esto debido a que se utilizan exclusivamente precursores no biodegradables.

Una opción adicional y que deriva de los DES, son los disolventes eutécticos profundos naturales (NADES). Estos disolventes tienen como precursores sustancias de origen natural, por lo que son una opción alineada con los principios de la química verde. Además, de acuerdo con Dai et al. [20], estos disolventes podrían existir naturalmente en los seres vivos y explicar algunos procesos biológicos como la biosíntesis de sustancias poco solubles en agua, la de metabolitos y la de macromoléculas en el ambiente acuoso de las células.

Este trabajo de investigación se centra en el desarrollo de disolventes amigables, basados en compuestos provenientes desde fuentes naturales y en su evaluación para la extracción de metales desde fases acuosas, principalmente indio.

Estos disolventes presentan una posibilidad de reemplazar disolventes tradicionales. Además, son considerados disolventes de diseño, por lo que pueden ser diseñados de acuerdo con los requerimientos de cada proceso.

2. Antecedentes

En esta sección se detallan los usos de los disolventes convencionales, las consideraciones para su manejo, su panorama actual de uso y la importancia del desarrollo de nuevos disolventes.

2.1 Uso de disolventes convencionales

Los disolventes convencionales se emplean en diversos procesos o actividades cotidianas, con lo cual su uso se divide principalmente en dos ámbitos: laboratorio e industria [21]. A continuación, se describe cada uno de ellos.

2.1.1 Uso de disolventes en escala de laboratorio

Los disolventes son sustancias que en los laboratorios se utilizan en actividades de investigación [22], para la comprobación de la calidad de productos [9], para análisis de muestras en exámenes médicos [23], como medio de reacción y para la separación y caracterización de sustancias. De estas aplicaciones, las últimas dos se relacionan principalmente con la química analítica y son posibles mediante técnicas de preparación y análisis de muestra. En la tabla 1 se describen algunas de estas.

Tabla 1. Técnicas de laboratorio relacionadas con el uso de disolventes [2]–[5]

Técnica	Descripción
Extracción líquido-líquido	Técnica de preparación de muestra en la que ocurre la transferencia de analito de una fase, generalmente acuosa, a otra orgánica.
Extracción sólido-líquido (con soxhlet)	El uso de soxhlet es un método para la extracción de compuestos orgánicos en matrices sólidas. Se usa un disolvente de bajo punto de ebullición que refluye a través de la muestra contenida en dedal poroso de celulosa o vidrio.
Extracción en fase sólida	Técnica de preparación de muestra para matrices líquidas o gaseosas. Se concentran o purifican los analitos mediante una retención en fase sólida o una fase líquida inmovilizada en un soporte sólido. Se eluyen los analitos con un disolvente seleccionado.

Los principios bajo los que funcionan estas técnicas son diferentes y se describen a continuación.

La extracción líquido-líquido se basa en diferencias de solubilidad, momentos dipolares y polarizabilidad de las moléculas por el disolvente [3]. La extracción sólido-líquido también recibe el nombre de lixiviación. En este proceso la muestra se expone repetidamente a porciones nuevas de extractante (disolvente), lo que

facilita el desplazamiento del equilibrio de transferencia [24], [25]. La extracción en fase sólida sucede mediante la partición selectiva por fenómenos de adsorción. La desorción de los analitos ocurre mediante lavados con disolventes [26].

Aunque estas técnicas han existido por decenas de siglos o años (como el uso de soxhlet desde 1879 [5], [24]), factores como la cantidad de tiempo, de esfuerzo y de disolventes orgánicos que requieren, hacen que su costo sea elevado aún en la actualidad, además de generar desperdicios peligrosos para la salud humana y el entorno [2], [24].

2.1.2 Uso de disolventes en la industria

A nivel industrial los disolventes son empleados en diversos procesos como por ejemplo en la obtención del papel (con agua como disolvente) [11], [12], los procesos de hidrometalurgia [6]–[8], la producción de fármacos [9], [10], etc. No obstante, de acuerdo con Winterton [19] el uso de disolventes en la industria se puede clasificar en:

- a) procesos de separación
- b) procesos de limpieza
- c) procesos de formulación
- d) procesos de recubrimientos
- e) procesos de producción química

A su vez, estas categorías se conforman por subprocesos en los que los disolventes presentan aplicaciones específicas. Algunos detalles y ejemplos se describen a continuación.

a) Procesos de separación: En estos procesos los disolventes son utilizados con el fin de aislar a uno o más componentes de una mezcla. En sistemas de producción esto generalmente se realiza para la separación de la materia prima de productos intermedios, de subproductos no deseados, de productos secundarios y/o de productos finales. Algunos ejemplos de estos procesos se describen en la siguiente tabla.

Tabla 2. Procesos de separación industriales con uso de disolventes [13], [14], [27], [28]

Operación básica	Fase inicial de alimentación	Fase generada o añadida	Agentes de separación	Ejemplo industrial
Destilación extractiva	Vapor y/o líquido	Vapor y líquido	Disolvente líquido y transmisión de calor	Separación de tolueno y aromáticos con puntos de ebullición próximos con fenol.
				Separación de ciclohexano, ciclohexeno y benceno con N-formilmorfolina.
Extracción líquido-líquido	Líquido	Líquido	Disolvente líquido	Separación de asfalto de un crudo reducido con propano.
				Separación de iones metálicos como rubidio, cesio, magnesio, calcio, cobalto, níquel, zinc, cobre, niobio, tantalio, molibdeno, paladio, platino, oro, uranio y actinio de soluciones acuosas (uso de diferentes disolventes, de acuerdo con los metales de interés)
Extracción líquido-líquido de dos disolventes	Líquido	Líquido	Dos disolventes líquidos	Separación de parafinas y naftalenos con propano y ácido cresílico.
Extracción sólido-líquido (Lixiviación)	Sólido	Líquido	Disolvente líquido	Lixiviación acuosa de un lodo para la recuperación de sulfato de cobre
				Obtención de cafeína y nicotina con CO ₂ supercrítico

b) Procesos de limpieza: De acuerdo con Sherman et al. [29] los procesos de limpieza que utilizan disolventes pertenecen principalmente a cuatro sectores industriales. Estos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Sectores industriales que utilizan disolventes para procesos de limpieza [29]

Sector industrial	Tipo de limpieza	Elemento removido
Limpieza electrónica	Eliminación de fundente de soldadura y subproductos del ensamblaje de PCB (placas de circuitos impresos)	Resina para soldar
Limpieza de precisión	Limpieza de partes sensibles como dispositivos ópticos y giroscopios con ultra altos estándares de limpieza	Residuos orgánicos, partículas
Limpieza de metales	Preparación de superficies para maquinado o recubrimientos	Aceite, grasa, partículas, sales inorgánicas
Limpieza en seco	Limpieza de textiles que no son estables en soluciones acuosas	Residuos orgánicos

Los procesos de limpieza también se pueden clasificar en tres categorías diferentes, como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Tipos de procesos de limpieza con disolventes [29]

Procesos de limpieza	Descripción
Desengrasado con vapor	Se realiza a altas temperaturas. El disolvente se calienta y el vapor entra en contacto con el artículo a limpiar. El vapor condensa sobre él y disuelve los contaminantes. Los contaminantes se acumulan en el líquido condensado y el vapor permanece libre de contaminantes.
Limpieza en frío	El artículo por limpiar se sumerge en un baño de disolvente a temperatura ambiente en el que se disuelven los contaminantes. Los baños de disolvente tienen una vida útil limitada debido a la acumulación de contaminantes
Limpieza de manchas	Limpieza tradicional. El artículo se limpia a mano con un paño mojado con disolventes.

c) Procesos de formulación: En los procesos de formulación el uso de disolventes tiene como propósito modificar las propiedades físicas de las sustancias con las que se mezclan. Estas formulaciones pueden ser de dispersantes, lubricantes, surfactantes, adhesivos, diluyentes, entre otros [29]–[32].

d) Procesos de recubrimientos: En estos procesos, los disolventes se utilizan para modificar la viscosidad de los recubrimientos. Esto para un mejor manejo.

En la tabla 5 se muestran los disolventes para este fin, y el orden de clasificación es con base en el aglutinante o resina que actúa como agente formador de película [29].

Tabla 5. Tipos de recubrimientos (resinas) y sus aplicaciones [29]

Resina	Solvente de formulación	Aplicación
Aceite vegetal	Hidrocarburos, tolueno, xileno	Barnices transparentes, esmaltes industriales, tintas de impresión, fijadores de pintura
Alquido		Pinturas
Poliéster	Esteres, diacetona	Plásticos sensibles al calor, vehículos, electrodomésticos, madera
Aminada		Pinturas y lacas
Fenólica		Fijador de metales, esmaltes marinos, revestimientos de tanques y tambores
Epoxi	Cetona, éteres, esterres, tolueno, xileno	Recubrimientos marinos, esmaltes, contenedores
Silicona	Xileno, hidrocarburos, hidrocarburos clorados, cetonas	Resinas aislantes eléctricas, aditivos de pinturas, sellador de ladrillos
Acrílica		Pinturas
Celulosa	Cetonas, esterres	Acabados de madera
Lacas vinílicas	Cetonas	Sustratos metálicos
Caucho clorado	Hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, esterres, cetonas	Sustratos alcalinos, revestimientos marinos
Uretano		Recubrimientos automotrices, sellador y acabado de madera, sellador de hormigón

e) Procesos de producción química: Este tipo de procesos generalmente son sistemas de producción de múltiples etapas y que requieren de la obtención de productos finales de gran pureza (como los de la industria farmacéutica). En ellos los disolventes se utilizan como medio de reacción y para la purificación de sustancias. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 1, donde se detalla la síntesis de la sertralina de Pfizer [33]. Esta es una síntesis que consiste en tres etapas, y en ella se aprecia el uso de diferentes disolventes, como tolueno, hexano, THF y etanol. Aunque empresas como Pfizer, BASF y Eli Lilly and company han desarrollado procesos para la reducción del uso de disolventes, generalmente la cantidad de disolventes que se reutilizan después del proceso de reacción o purificación es mínima o nula [10], [15], [33].

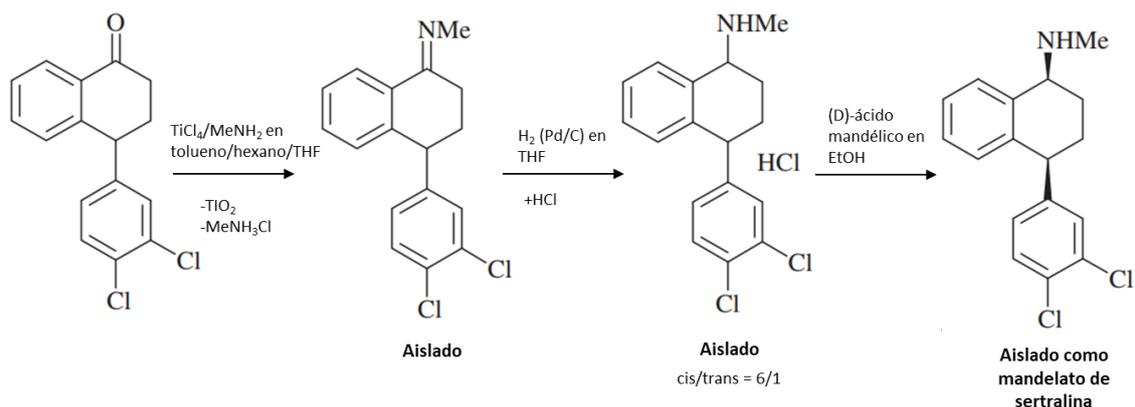


Figura 1. Síntesis de sertralina (elaborado con base en [33])

2.2 Problemas del uso de disolventes convencionales

Los disolventes son sustancias diversas, con múltiples aplicaciones y diferentes propiedades. Por esta razón conocer los riesgos asociados a ellos, así como las normas de seguridad e higiene vigentes para su uso es una actividad de gran importancia.

A continuación, se describe la relación del uso de disolventes con la seguridad en el ambiente, con los entornos de trabajo y con la salud humana.

2.2.1 Seguridad ambiental

Uno de los principales problemas ambientales del uso de disolventes es su relación con los compuestos orgánicos volátiles (COV's) [34], [35]. De acuerdo con la definición de compuesto orgánico volátil un COV es una sustancia que presenta una presión de vapor igual o mayor a 0.01 kPa a 293.15 K, o una volatilidad equivalente en sus condiciones de uso [36]. Estas características son el punto de unión entre los disolventes y estos compuestos.

La razón principal por la que estas sustancias representan un problema ambiental es su volatilidad. Esto a razón de que, si no existen las condiciones adecuadas para su uso o almacenamiento, las partículas del líquido se evaporan, contribuyendo así a problemas ambientales como la degradación de la capa de ozono, la existencia de los gases de efecto invernadero y la formación de ozono troposférico en presencia de luz solar [37].

Una manera de reducir el efecto de los COV's es la disminución de su uso. Por este motivo con el paso del tiempo se han adoptado protocolos internacionales, así como diferentes normas a nivel nacional. Ejemplos de esto son el protocolo de Montreal de 1987 [38] (que tuvo como resultado la regulación de los disolventes clorados) y las normas y leyes que se encuentran con sus respectivas definiciones en la tabla 6.

Tabla 6. Leyes y Normas Oficiales Mexicanas para la protección del medio ambiente que se relacionan con el uso de disolventes [39]–[41]

Leyes o Normas Oficiales Mexicanas	Definición
Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA)	Sustento legal fundamental de la política ambiental en México. En el título cuarto, capítulo II, artículos 110 al artículo 116 se detallan las medidas para la prevención y control de la contaminación de la atmósfera
NOM-123-SEMARNAT-1998 (antes NOM-123-ECOL-1998)	Establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COV's), en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de estos en pinturas y recubrimientos.
NOM-121-SEMARNAT-1997 (antes NOM-121-ecol-1997)	Establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles (COV's) provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones.

2.2.2 Seguridad industrial

El manejo de sustancias es uno de los principales puntos de interés de la seguridad industrial e individual en relación con el uso de disolventes. Este manejo refiere a todas las acciones, protocolos y precauciones que se implementan para un manejo seguro de las sustancias. Esto con el fin de evitar accidentes con consecuencias ambientales y/o daños a las personas encargadas del manejo, distribución, uso y/o desecho de estas [42].

En relación con los disolventes, de acuerdo con Paredes et al. [43], un adecuado manejo de estas sustancias debe de considerar todas las propiedades fisicoquímicas en conjunto, además de su potencial contaminante en caso de derrames o fugas. Con esta información es posible generar un panorama más

completo de su uso y determinar las medidas necesarias para la prevención de accidentes.

Un ejemplo de esto se muestra en la tabla 7. En esta tabla se indican algunas medidas de prevención a implementar para el manejo de sustancias con riesgo de incendio y/o de explosión. Estas medidas reflejan un estudio del panorama completo ya que, por medio del conocimiento de las propiedades de las sustancias se identificaron diversas fuentes de accidentes. Como resultado, las soluciones involucran actividades relacionadas con la maquinaria, el proceso, la normativa y el llamado factor humano.

Tabla 7. Medidas de prevención para el manejo de sustancias inflamables y volátiles [29], [37], [44]

Categoría de acción	Medidas de prevención
Equipo y maquinaria	Evitar el choque, percusión, fricción, formación de chispas, fuego y acción de calor
Distribución del proceso	Priorizar la distancia con llamas abiertas, chispas y fuentes de calor
Normativa	Cumplir con los requisitos de las instalaciones adecuadas para su manejo, por ejemplo, instalaciones eléctricas a prueba de explosión
Factor humano	Asegurar la formación e información de los trabajadores que manipulan estas sustancias

Las medidas indicadas en la tabla 7, así como algunas otras relacionadas con el manejo de sustancias, generalmente se encuentran estandarizadas por instituciones gubernamentales, leyes y/o normas.

En México, la institución encargada de legislar el manejo, transporte y almacenamiento de sustancias químicas peligrosas es la Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS). Esto se realiza mediante el Reglamento Federal de Seguridad y Salud [44]. Adicionalmente, existen algunas Normas Oficiales Mexicanas (NOM's) que establecen estatutos para la procura de la higiene y seguridad laboral (tabla 8).

Tabla 8. Normas Oficiales Mexicanas que regulan el manejo de sustancias químicas peligrosas [45], [46]

Normas Oficiales Mexicanas	Definición
NOM-005-STPS-1998	Sobre las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo para el manejo, transporte y almacenamiento de sustancias químicas peligrosas
NOM-018-STPS-2000	Sobre sistemas para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo.

2.2.3 Seguridad sanitaria

De acuerdo con diversos investigadores [29], [37], [44], [47]–[53], la exposición a los disolventes convencionales está relacionada con diferentes efectos en el cuerpo humano. Estos efectos generalmente se clasifican en corto y a largo plazo con base en su tiempo de duración.

Los efectos a corto plazo (o por una única exposición), incluyen síntomas como por ejemplo la irritación de ojos, de nariz y de garganta, irritación cutánea, sensación de somnolencia, náuseas, vómito, mareos y dolores de cabeza. Los efectos a largo plazo incluyen lesiones del sistema nervioso central, renales, hepáticas, pulmonares, cardíacas, dérmicas y en la médula ósea [54].

La magnitud de estos daños en el sistema depende principalmente de dos criterios; el tipo de sustancia y los factores involucrados [37], [52]. Estos factores incluyen situaciones relacionadas con el ambiente, el individuo y las sustancias, como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Factores que influyen en la exposición a disolventes convencionales [52]

Factores	Descripción
Relacionados al medio ambiente	Presión atmosférica, temperatura, actividad lumínica, humedad relativa, velocidad del aire.
Relacionados con el individuo	Género, edad, estado de nutrición, enfermedades, estado de salud, metabolismo, actividad física, susceptibilidad individual, hábitos, antecedentes de salud y antecedentes laborales.
Relacionados con la intoxicación	Vía de ingreso, concentración del contaminante, efectos aditivos y potenciadores, tiempo de exposición y períodos de descanso, nivel de toxicidad, órgano con la agresión directa del contaminante.
Relacionados a los ciclos biológicos	Ciclo circadiano, turnos de trabajo

Para la prevención de estos daños o efectos en la salud se han creado e implementado normativas sobre su uso. En México estas normativas refieren a las normas oficiales mexicanas NOM-047-SSA1-2011 y NOM-017-STPS-2008, que versan sobre la exposición a las sustancias químicas y se describen en la tabla 10.

Tabla 10. Normas Oficiales Mexicanas que regulan la exposición a sustancias químicas [55], [56]

Normas Oficiales Mexicanas	Definición
NOM-047-SSA1-2011	Salud ambiental-Índices biológicos de exposición para el personal ocupacionalmente expuesto a sustancias químicas
NOM-017-STPS-2008	Equipo de Protección Personal-Selección, uso y manejo en los centros de trabajo

2.3 Impacto económico de disolventes convencionales

Los disolventes son sustancias que permiten la obtención de diversos productos y la realización de actividades remuneradas. Debido a esto son una pieza de un sistema de producción y tienen un impacto económico. Este impacto, que también involucra un costo adicional por la seguridad requerida, diseño de procesos o daños ambientales, se describe a continuación mediante las siguientes tres categorías:

- a) Impacto económico-nacional: A razón de que el uso de disolventes forma una parte fundamental de procesos de producción, su compra, venta y uso contribuye también a las actividades económicas de una empresa y a diferentes sectores económicos de los países. Esta contribución generalmente se cuantifica por instituciones gubernamentales o relacionadas con el área y por ellas es posible conocer la influencia de los disolventes.

Un ejemplo de esto es la información publicada en 2019 por el Grupo Europeo de la Industria de Disolventes (ESIG por sus siglas en inglés) [57], donde se reporta que en ese año la industria de los disolventes generó 7000 puestos de trabajo para personas en Europa, apoyó de manera indirecta más de 10 millones de puestos de trabajo, realizó una aportación de 4.000 millones de

euros al año a la economía europea y generó ventas alrededor de cinco millones de toneladas de disolventes por año.

Referente a la república mexicana, de acuerdo con datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), de 6 493 020 empleos originados por la industria manufacturera en el año 2018 [58], 4.1% correspondieron a la industria química (268 086), y estos se distribuyeron en diferentes actividades de producción como se muestra en la gráfica 1.

Distribución de empleos de la industria química en México 2018



Gráfica 1. Distribución de empleos de la industria química en México 2018

Además, esta publicación del INEGI también reporta que de 10 800 994.2 millones de pesos aportados a la Producción Bruta Total por las actividades manufactureras, la industria química aportó el equivalente al 9.1% de esta (986 072.4 millones de pesos) [58].

- b) Impacto económico-ambiental: Como se describe en la sección 2.2.1, el uso de disolventes se relaciona con daños ambientales. Estos daños tienen un costo asociado y de acuerdo con Dupont et al. [59] una denominación aceptada es la designación de costos potencialmente ocultos (figura 2).

Los costos potencialmente ocultos se dividen en tres subcategorías: i) costos ambientales iniciales, ii) costos ambientales regulatorios y voluntarios incurridos en la operación de un proceso, sistema o instalación y iii) costos ambientales de termino y prospección. Estos costos se detallan en el inciso c, ya que estas subcategorías refieren a la planeación de proyectos y las medidas de seguridad e higiene de un proceso industrial para evitar desastres químicos o daños a las personas y su entorno de trabajo.

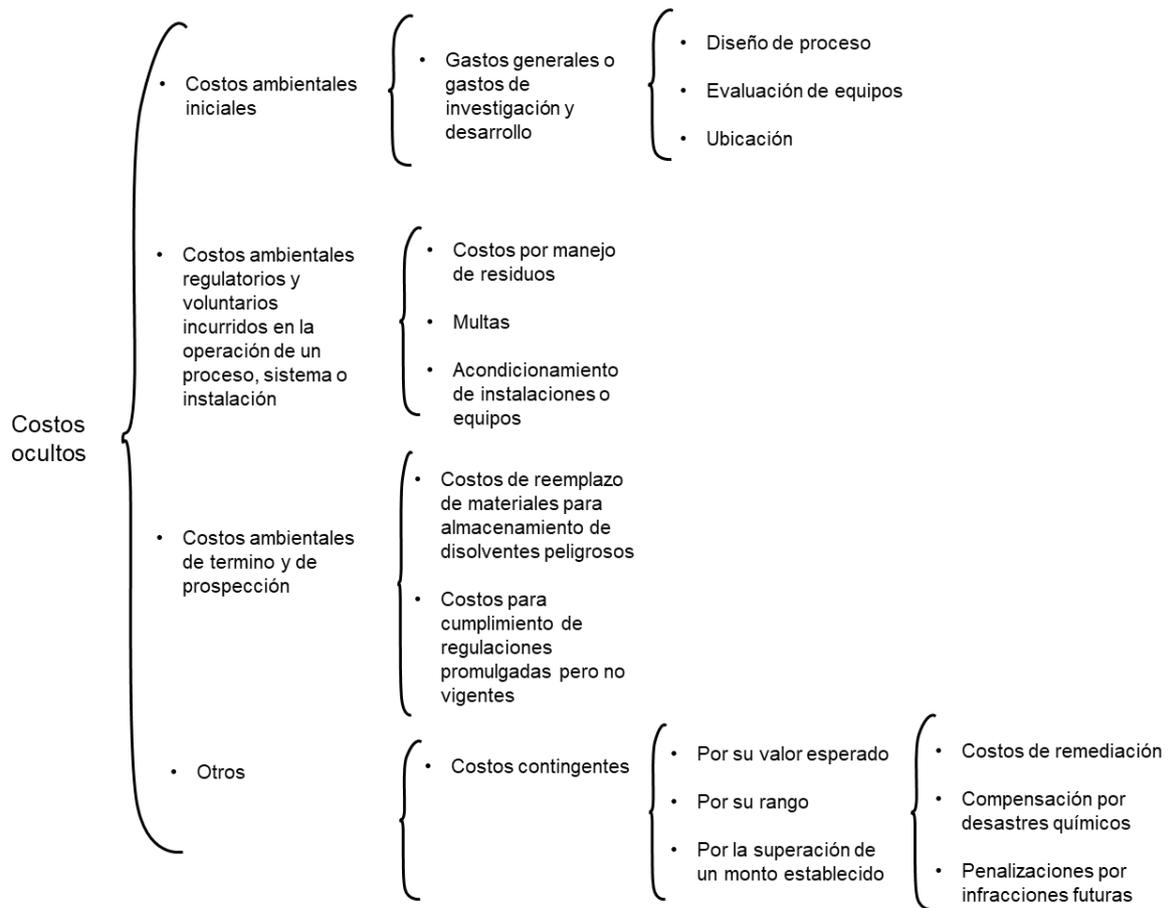


Figura 2. Estructura de los costos ocultos. (elaborado con base en [59])

Otro tipo de costos, no englobados en las categorías previamente mencionadas son los costos contingentes. Estos costos se expresan en términos probabilísticos: por su valor esperado o por su rango o probabilidad de que superen alguna cantidad monetaria preestablecida. Ejemplos son los costos de remediación y compensaciones por desastres químicos o penalizaciones por futuras infracciones regulatorias.

Estos tipos de costos son difíciles de calcular debido a que corresponden a la remediación de desastres químicos con repercusiones en diversos ámbitos, como por ejemplo el estado natural de la flora y la fauna de la región o la salud de los habitantes. Incluso estos daños pueden afectar a la población de tal manera que se generen movimientos migratorios para el abandono del lugar [60].

- c) Impacto económico-industrial: Como se mencionó en el inciso b, las subcategorías de costos ocultos de Dupont et al. [59]. se relacionan con los procesos industriales y su impacto es el siguiente.

Los costos ambientales regulatorios iniciales se clasifican como gastos generales o de investigación y desarrollo. Estos refieren al diseño del proceso y contemplan desde la evaluación de equipos alternativos para el control de la contaminación, la elección de procesos ambientalmente preferibles, hasta la ubicación. Estos costos cobran relevancia para procesos de desarrollo de disolventes o en las fases de transición entre procesos convencionales y procesos más amigables con el ambiente.

Los costos ambientales regulatorios y voluntarios incurridos en la operación de un proceso, sistema o instalación suelen ser más difíciles de determinar debido a que se agrupan en cuentas de gastos generales por ser costos de operación. Algunos ejemplos de estos son los costos por el manejo de residuos, por multas, por el acondicionamiento de instalaciones o equipos, con el fin de propiciar un ambiente seguro para el manejo de los disolventes o para el cumplimiento de las normas sobre el manejo seguro de sustancias (como los descritos en la tabla 7).

Los costos ambientales de termino y prospección, generalmente son considerados en menor medida ya que son aplicables en el futuro y no en el presente. Estos costos pueden incluir entre otros, el reemplazo de materiales para el almacenamiento de disolventes peligrosos, o los costos para asegurar

el cumplimiento de las regulaciones que aún no están vigentes pero que ya han sido promulgadas.

2.4 Desarrollo de nuevos disolventes

En la actualidad, debido a las repercusiones ambientales de los disolventes, sus efectos en la salud, los costos asociados a estos ámbitos y su creciente demanda (estimada en 20 millones de toneladas para 2007 y en 28 millones de toneladas para 2012 [61]) surge la necesidad del reemplazo de los disolventes convencionales con sustancias más verdes.

De acuerdo con algunos autores [19][62] este reemplazo de sustancias involucra varios aspectos que se deben procurar de manera total y simultánea. Algunos de estos son la viabilidad para satisfacer la demanda del nuevo disolvente, tener un desempeño igual o mayor que su equivalente convencional, ser estables, presentar baja o nula inflamabilidad, tener un precio competitivo, ser biodegradable, entre otros.

Una manera de obtener diferentes opciones de reemplazo a los disolventes convencionales y cumplir con estos criterios es la investigación y diseño de nuevos disolventes. Estas actividades, además de resolver las problemáticas señaladas, permiten que los nuevos disolventes concuerden con los 12 principios de la química verde (tabla 11), que es una filosofía y/o movimiento que busca integrar prácticas más amigables con el ambiente en los procesos actuales [17], [18].

Tabla 11. 12 principios de la química verde [17], [18]

12 principios de la química verde	
1. Prevenir la creación de residuos	Evitar la producción de residuos es mejor que limpiarlos o tratarlos después de su generación
2. Economía atómica	La síntesis debe optimizar el uso de cada material incorporado
3. Síntesis química menos peligrosa	Diseñar los procesos para minimizar la toxicidad e impacto ambiental
4. Diseño de productos seguros	Diseñar productos que sean funcionales y no tóxicos
5. Disolventes y condiciones seguras de reacción	El impacto de las sustancias auxiliares necesarias en los procesos químicos (como disolventes, aditivos de separación, secantes, etc.) debe ser minimizado

Tabla 11. 12 principios de la química verde (continuación) [17], [18]

12 principios de la química verde	
6. Búsqueda de la eficiencia energética	Procurar la realización de procesos químicos a presión y temperatura del ambiente.
7. Uso de materias primas renovables	Las materias primas deben ser de fuentes renovables y técnica y económicamente factible
8. Evitar derivados químicos	Evitar la derivatización innecesaria (uso de grupos bloqueantes, protección/desprotección, modificación temporal por procesos químicos y físicos)
9. Uso de catalizadores	El diseño de los catalizadores debe ser enfocado en aumentar su selectividad y reciclabilidad
10. Diseño para la degradación	Diseñar sustancias para que al término de su función se descompongan en productos de degradación inofensivos y que no persistan en el ambiente
11. Monitoreo en tiempo real de los procesos químicos	Crear sistemas de control y monitorización de las sustancias que son utilizadas en los procesos químicos
12. Prevención de accidentes	Diseñar procesos químicos con métodos y sustancias que ayudan a minimizar cualquier impacto en caso de un accidente

El desarrollo de nuevos disolventes representa una gran oportunidad que permite repensar los sistemas de producción e investigación con una reducción de costos. Estas reducciones existirían porque al evitar la implementación de disolventes convencionales (que en la mayoría de los casos se catalogan como sustancias peligrosas), costos como los de manejo de residuos, la protección a equipos (descritos en la tabla 7), las multas por contaminación, etc., no existirían o presentarían un decremento.

En este trabajo se busca contribuir al desarrollo de nuevos disolventes mediante el diseño y desarrollo de disolventes con base en ácidos carboxílicos. Estos disolventes reciben el nombre de disolventes eutécticos profundos naturales (NADES por sus siglas en inglés) y algunas de sus características sobresalientes son su nula o baja toxicidad y su biodegradabilidad.

3. Marco teórico

El término disolvente engloba a una amplia variedad de sustancias, cada una con sus propias características físicas y químicas. Diferencias como estas hacen posible su clasificación bajo diversas categorías, y las más comunes se describen a continuación en el apartado 3.1. En los apartados 3.2 y 3.3 de este capítulo adicionalmente se describen disolventes novedosos como los disolventes eutécticos profundos (DES) y los disolventes eutécticos profundos naturales (NADES).

3.1 Disolventes convencionales

Un disolvente es una sustancia capaz de disolver a otra sin modificar químicamente las propiedades del soluto. También se define como la sustancia presente en mayor cantidad en una mezcla homogénea de dos o más sustancias (disolución) [63].

Para que una sustancia pueda combinarse físicamente con otra se deben de considerar factores como la solubilidad del soluto, las interacciones intramoleculares, las interacciones intermoleculares entre todas las especies presentes, la polaridad de cada sustancia y la temperatura de trabajo. Todos estos aspectos íntimamente relacionados entre sí.

De acuerdo con diversos autores, no existe una sola clasificación para los disolventes convencionales [64], aunque la manera más común de agruparlos es de acuerdo con sus características/propiedades. A continuación, se detallan estas clasificaciones.

3.1.1 Disolventes polares / no polares

Los disolventes convencionales se pueden clasificar de acuerdo con su polaridad en disolventes polares y disolventes no polares.

El término polaridad hace referencia al concepto de momento dipolar. El momento dipolar de una molécula es la suma vectorial de los momentos de enlace¹ de los átomos que la conforman y depende de la deslocalización de la

¹ El momento de enlace se relaciona con el momento dipolar de enlace (μ). El momento dipolar de enlace es una medida cuantitativa de la polaridad de un enlace. Es una magnitud. Cuando el momento dipolar

carga de cada enlace y la geometría de las moléculas [63]. Bajo esta premisa, una sustancia polar está conformada por moléculas con momento dipolar y una sustancia no polar está conformada por moléculas sin momento dipolar. Cuando estas sustancias se utilizan para disolver a otras se denominan disolventes polares o no polares según corresponda.

Los disolventes polares son sustancias que solubilizan a otras del mismo carácter mediante interacciones dipolo-dipolo, mientras que los disolventes no polares lo hacen mediante interacciones dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de van der waals). Una sustancia polar difícilmente interactuará con una no polar debido a que las interacciones dipolo-dipolo son de mayor magnitud que las dipolo instantáneo-dipolo inducido. En consecuencia, la sustancia polar se rodeará de moléculas polares y no le será posible interactuar con otras de naturaleza diferente [65]–[67].

La polaridad de las sustancias conformadas por grupos polares y no polares está determinada por el grupo en mayor abundancia. Un ejemplo de esto se observa en la tabla 12. En esta tabla se aprecia el decremento de la solubilidad de las sustancias en agua al incrementar la presencia de grupos no polares (carbonos).

Tabla 12. Variación de la solubilidad de sustancias con grupos -OH [68]

Alcohol	Solubilidad en agua a 25°C
metílico	miscible
etílico	miscible
n-propílico	miscible
n-butílico	9.10%
n-pentílico	2.70%
n-hexílico	0.60%

De acuerdo con Lafuente et al. [65] los disolventes polares pueden subclasificarse en disolventes polares próticos y disolventes polares apróticos. Los disolventes polares próticos presentan una elevada polaridad, una elevada constante dieléctrica e hidrógenos capaces de formar puentes de hidrógeno

tiene dirección se trata de un vector y se denomina momento de enlace. Evitar confundir los términos momento dipolar (de toda una molécula) con el momento dipolar de enlace.

(enlaces O-H o N-H). Los disolventes polares apróticos también presentan una elevada polaridad, pero no disponen de átomos de hidrógeno para formar puentes de hidrógeno.

Algunos ejemplos de disolventes polares próticos son el agua, el etanol y el ácido acético, mientras que las cetonas son ejemplos de disolventes polares apróticos. Referente a los disolventes no polares el hexano es un ejemplo de ellos.

3.1.2 Disolventes hidrofóbicos / hidrofílicos

Otra clasificación frecuentemente utilizada para los disolventes convencionales es de acuerdo con su afinidad a las moléculas de agua. Con base en este criterio los disolventes se dividen en dos tipos: disolventes hidrofóbicos y disolventes hidrofílicos.

Los disolventes hidrofóbicos son sustancias que tienden a repeler el agua, mientras que los disolventes hidrofílicos son sustancias que tienden a interactuar con ella.

Al igual que la clasificación anterior, la polaridad y las interacciones intermoleculares son la razón de que una sustancia presente o no afinidad al agua. Un disolvente será afín al agua si es capaz de interactuar con ella mediante puentes de hidrógeno (los cuales son descritos más a detalle en la sección 3.2.1) o mediante interacciones del tipo ion-dipolo. Cuando estas interacciones agua-disolvente están ausentes, se dice entonces que una sustancia presenta un comportamiento hidrofóbico.

Esta clasificación y la anterior se fundamentan en la polaridad de las moléculas, sin embargo, no son iguales. En la primera clasificación se considera la interacción entre cualquier tipo de disolventes (polares o no polares), mientras que, en esta, las interacciones de interés son entre el agua y el disolvente elegido.

Algunos ejemplos de disolventes hidrofóbicos son los aceites minerales, los aceites vegetales, los éteres y el cloroformo, mientras que los polialcoholes y el polietilenglicol son ejemplos de disolventes hidrofílicos [69].

3.1.3 Hidrocarburos como disolventes

Dentro de la categoría de disolventes convencionales también se encuentran presentes los hidrocarburos. Los hidrocarburos son sustancias conformadas únicamente por átomos de carbono e hidrógeno [63]. Estas sustancias pueden clasificarse principalmente en cuatro grupos y pertenecer a varios de estos simultáneamente [70]:

- a) Compuestos alifáticos o cíclicos: de cadena abierta o con anillos.
- b) Compuestos aromáticos o no aromáticos: descritos en la sección 3.1.4.
- c) Compuestos saturados o insaturados: con enlaces sencillos o enlaces dobles y/o triples
- d) Compuestos con o sin ramificaciones.

Generalmente los hidrocarburos que se utilizan como disolventes son los que contienen entre 5 y 17 átomos de carbono, que están en estado líquido [71]. Algunos hidrocarburos que son aceptados en la industria debido a su poder de solvencia son los alifáticos [72], ya que disuelven cadenas hidrocarbonadas como grasas, aceites, ceras, parafinas, caucho natural, etc. Ejemplos de disolventes alifáticos son n-hexano, heptano y octano, mientras que ejemplos de disolventes cíclicos son el ciclohexano y metil-ciclohexano [71].

3.1.4 Disolventes aromáticos / no aromáticos

Se considera como un compuesto aromático a los hidrocarburos que contienen uno o más anillos bencénicos y a los compuestos que cumplen con la regla de Hückel expresada en la ecuación 1 [73].

$$(1) \quad 4(n) + 2 = \text{numero de electrones } \pi$$

$$n = \text{numero de anillos}$$

$$\text{electrones } \pi = (\text{número de enlaces dobles}) \times 2$$

Los anillos bencénicos generalmente se representan mediante la estructura anular propuesta por August Kekule [63], donde las propiedades de este grupo funcional se explican mediante dos estructuras resonantes (figura 3)

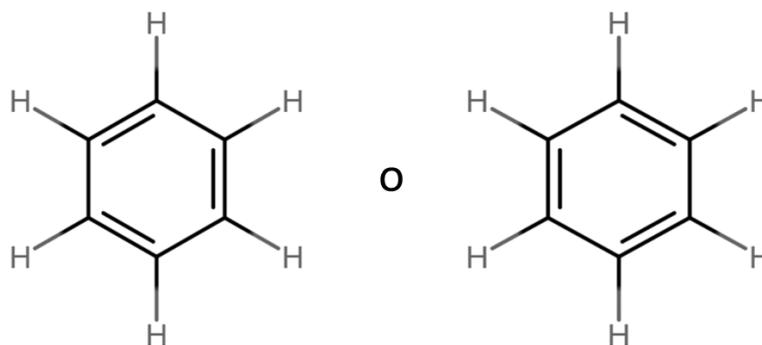


Figura 3. Estructuras resonantes de la molécula de benceno

Los compuestos aromáticos presentan una baja constante dieléctrica y débil momento dipolar. Estas sustancias pueden comportarse como donadores de electrones, son bases débiles y pueden intervenir en los enlaces de hidrógeno como captadores de protones.

Los disolventes aromáticos pueden disolver aceites, grasas, ceras, parafinas, cerasinas, betunes, etc., así como una amplia variedad de resinas sintéticas. Algunos ejemplos de ellos son benceno, tolueno, xileno y cumeno [71].

3.2 Disolventes eutécticos profundos (DES)

Los disolventes eutécticos profundos son disolventes líquidos conformados por dos o más sustancias que al combinarse forman una mezcla con un punto de fusión menor que cualquiera de sus componentes individuales (mezcla eutéctica) e inferior a los 100°C a una atmósfera de presión o a nivel del mar [1], [2], [20], [74]–[77].

El nombre de estos disolventes comúnmente se abrevia como DES debido a su denominación en inglés “deep eutectic solvents”.

La primera publicación de estos disolventes fue realizada por Abbott, et al. en el año 2001. En esta publicación se calentó una gama de sales de amonio cuaternario con ZnCl_2 y se identificaron las mezclas con el punto de fusión más bajo. La mezcla con estas características fue la conformada por cloruro de colina como sal de amonio. Con estos resultados el estudio inicial se amplió y se formó una gama de mezclas eutécticas que actualmente se conocen como DES [74].

Los disolventes eutécticos profundos se clasifican en cuatro principales grupos (tabla 13)

Tabla 13. Clasificación de los disolventes eutécticos profundos DES [74], [75], [78]

Tipo	Fórmula	M/Z	Ejemplos
Tipo I - Sal orgánica / sal inorgánica	$Cat^+X^- + zMCl_x$	M=Zn, Sn, Co, Fe, Al, Ga, In	ChCl/CoCl ₂
Tipo II - Sal orgánica / sal inorgánica hidratada	$Cat^+X^- / zMCl_x \cdot yH_2O$	M=Cr, Co, Cu, Ni, Fe	ChCl/CoCl ₂ ·6H ₂ O
Tipo III - Sal orgánica / donador de hidrógeno	$Cat^+X^- / RZ; MCl_x/RZ$	M=Al, Zn; Z=CONH ₂ , OH, CO ₂ H	ChCl/Urea
Tipo IV - Cloruro de Al, Zn / donador de hidrógeno	MCl_x/zRZ	M=Al, Zn; Z=CONH ₂ , OH	ZnCl ₂ /Urea

3.2.1 Puentes de hidrógeno

Los disolventes eutécticos profundos son sustancias conformadas por al menos una especie donadora de enlace de hidrógeno (hydrogen bond donor) y una especie aceptora de enlace de hidrógeno (hydrogen bond acceptor) [75], [76], [79]. El termino enlace de hidrógeno refiere a las interacciones por puente de hidrógeno. Estas no se llegan a considerar enlaces y no son exclusivos de las moléculas de agua. Se presentan en los átomos de hidrógeno unidos a átomos fuertemente electronegativos y con un par de electrones libres. Este tipo de átomos son oxígeno, nitrógeno y flúor [80].

El proceso mediante el cual se forman los puentes de hidrógeno es una deslocalización de carga. Esta deslocalización se debe a una diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados. La diferencia de electronegatividad origina cargas parciales positivas en los átomos menos electronegativos (en este caso hidrógenos) y cargas parciales negativas en los átomos más electronegativos (O, N o F). Cuando la carga parcial positiva de los hidrógenos interactúa con la carga parcial negativa del átomo electronegativo en cuestión es cuando se crea un puente de hidrógeno. Estas interacciones se muestran en la figura 4 para las moléculas del agua.

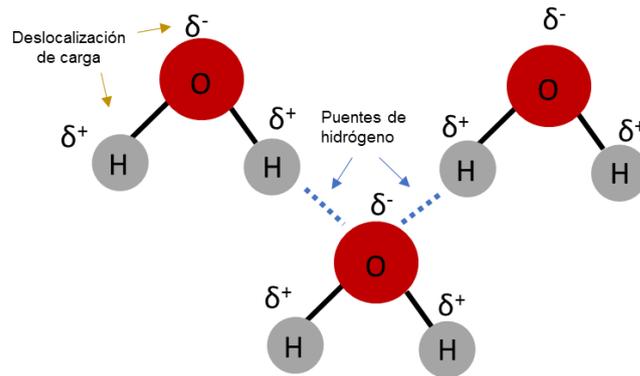


Figura 4. Interacción por puentes de hidrógeno en agua

Como se describió previamente, los disolventes eutécticos requieren de un donador y aceptor de enlaces de hidrógeno. De acuerdo con lo anterior, un donador es la sustancia que interactúa con un átomo electronegativo mediante el dipolo positivo de uno de sus hidrógenos, mientras que el aceptor es la sustancia que interactúa con el hidrógeno mediante su dipolo negativo. Esta perspectiva, contraria a la explicación generalmente aceptada de que un donador “dona” su hidrógeno, y un aceptor es el que lo “recibe”, se basa en que los puentes de hidrógenos son interacciones y que la donación de algunos hidrógenos no ocurre de manera literal, porque esto significaría la disociación de la molécula. Otras especies que también se consideran aceptoras de enlace de hidrógeno son las que presentan pares libres de electrones. Esto debido a que estos pares interactúan con el dipolo positivo de los hidrógenos, como se muestra en la figura 5.

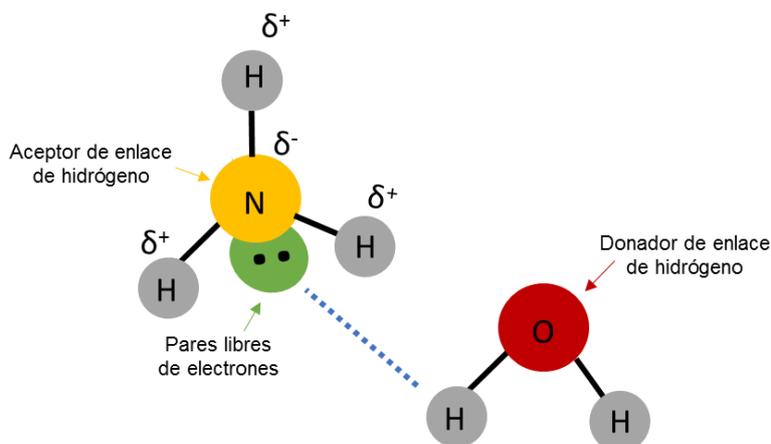


Figura 5. Sustancias aceptoras-donadoras de puentes de hidrógeno

La existencia de puentes de hidrógeno permite la disolución de aniones, cationes y algunas sustancias neutras. Los aniones actúan como aceptores de hidrógenos, los cationes se disuelven mediante interacciones ion-dipolo y las sustancias neutras actúan como donadores-aceptores de hidrógenos según su composición [81].

3.2.2 Comportamiento eutéctico

Una de las grandes diferencias de los disolventes eutécticos respecto a los disolventes convencionales es su punto de fusión o punto eutéctico. Este, es el punto de fusión de menor temperatura de la mezcla que forma el DES en una determinada relación molar.

Los diagramas de fase sólido-líquido son la representación gráfica de los equilibrios sólido-líquido de sistemas binarios o multicomponente. En estos diagramas se puede observar la miscibilidad de los componentes en fase líquida y la inmiscibilidad en fase sólida, así como los puntos de fusión de la mezcla y el de las sustancias en estado puro [82].

Los diagramas de fase sólido-líquido son específicos para cada mezcla, sin embargo, entender el fenómeno físico asociado a cada línea permite la interpretación de estos diagramas independientemente del sistema de trabajo.

Una interpretación de estos diagramas se describe en la figura 6, que muestra un diagrama de fase sólido-líquido para una mezcla binaria.

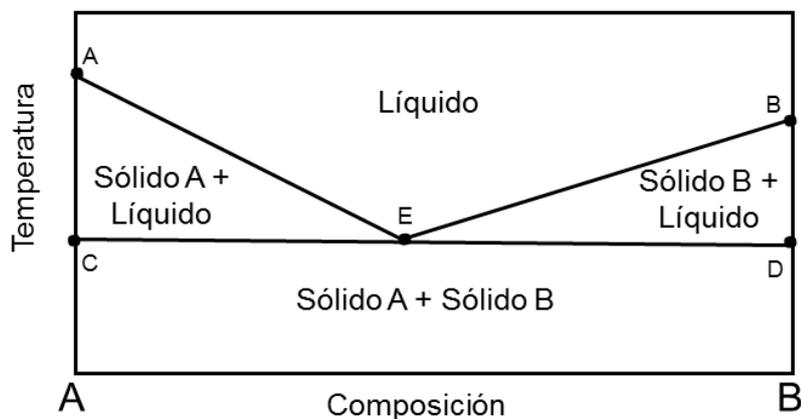


Figura 6. Diagrama de fase sólido – líquido para una mezcla binaria (elaborado con base en [82])

De acuerdo con la figura 5, la interpretación de cada punto o trazo es la siguiente:

- El eje de las abscisas representa la composición de las sustancias A y B (mezcla binaria). La composición del 100% de cada sustancia se ubica en los extremos de este eje. La letra A indica el 100% de la sustancia A y la letra B indica el 100% de la sustancia B.
- Los puntos A y B representan a las temperaturas de fusión de las sustancias correspondientes (A y B) en estado puro.
- El diagrama consta de cuatro áreas. Estas áreas corresponden a equilibrios sólido-líquido y se delimitan por las líneas AE, BE y CD. La distribución del diagrama muestra en la parte superior el estado líquido de la mezcla, en un punto intermedio la mezcla sólido-líquido y en la parte inferior el estado sólido. Esto tiene correspondencia con el fenómeno físico de que a bajas temperaturas las sustancias suelen presentar un estado sólido y a altas temperaturas un estado líquido.
- La línea AE representa el equilibrio líquido-líquido + sólido A. De manera homologa, la línea BE representa el equilibrio líquido-líquido + sólido B. Estas líneas indican la zona en la que, al variar la temperatura o la composición de la mezcla, una de las sustancias comienza a solidificar mientras que la otra permanece en estado líquido.
- La línea CD representa el equilibrio sólido + líquido-sólido. Es una línea recta que se intercepta con las líneas AE y BE en el punto E. El punto E es el punto eutéctico.

El punto eutéctico es un punto que señala la composición a la que se obtiene la temperatura más baja de fusión para toda la mezcla. Esta temperatura es la temperatura eutéctica y a valores menores que esta, el estado sólido de la mezcla es independiente de la composición y temperatura.

3.2.3 Propiedades físicas de los DES

Los disolventes eutécticos profundos presentan diferentes propiedades físicas en comparación con los disolventes convencionales [75], [76], [78]. Estas diferencias son principalmente en su punto de fusión, densidad, viscosidad y polaridad, y se describen a continuación.

◦ Punto de fusión:

De acuerdo con Calvo y Mingorance [78] , los puntos de fusión de todos los DES conocidos están por debajo de los 150 o 100 °C, sin embargo, el número de los disolventes eutécticos profundos líquidos a temperatura ambiente es aún limitado. La presencia de agua es un factor que debe considerarse para caracterizaciones fisicoquímicas de las sustancias debido a que puede modificar la temperatura de fusión.

◦ Densidad:

La densidad de los disolventes eutécticos profundos depende del acomodo de las moléculas que lo conforman. Esta propiedad puede ser mayor o menor con la variación del radio molar en que se combinan, y depende de las densidades de los compuestos que conforman al DES.

◦ Viscosidad

Los disolventes eutécticos profundos presentan una alta viscosidad relativa en comparación con los disolventes convencionales. Esto debido a la presencia de una extensa red de enlaces de hidrógeno. Esta red restringe la movilidad de las especies libres de estos disolventes. Algunos factores que influyen en la viscosidad son el tipo de donadores de hidrógeno, el tipo de sal, la relación molar entre los compuestos y la temperatura. Los DES conformados por pequeños cationes tienden a presentar una baja viscosidad.

◦ Polaridad

La polaridad de los disolventes eutécticos profundos es diversa y está relacionada con los donadores de hidrógeno que los conforman. Al aumentar la temperatura, la polaridad y los donadores de enlaces de hidrógeno esta disminuye, sin embargo, la polarizabilidad del aceptor de enlaces de hidrógeno no presentará alguna modificación.

3.2.4 Ventajas y desventajas de los DES

Los disolventes eutécticos son sustancias con diversas ventajas [74]–[76], [78], [83], [84] y estas se describen a continuación:

- Adaptabilidad: Los disolventes eutécticos se pueden adaptar para aplicaciones específicas al modificar los donantes de enlace de hidrógeno con los que se formaron.
- Bajos puntos de fusión (punto eutéctico): Algunos DES presentan un bajo punto eutéctico. Esto implica que la sustancia sea un líquido a temperatura ambiente y elimina la necesidad de calentamiento para su manejo y aplicación.
- Seguridad: Los disolventes eutécticos profundos presentan baja volatilidad, baja presión de vapor, nula inflamabilidad y alta estabilidad química y térmica.
- Alta capacidad de solubilización: Estas sustancias pueden disolver una gran cantidad de sustancias. Esto amplía su campo de aplicación.
- Preparación fácil y de bajo costo con respecto a los disolventes convencionales: Para producir un disolvente eutéctico profundo se requiere calentamiento moderado y precursores relativamente económicos con una caracterización toxicológica previa. Esta caracterización previa permite que las sustancias sean fácilmente enviadas para su procesamiento a gran escala.

Referente a las desventajas de estos disolventes, estas son pocas en comparación con las ventajas [74], [78], [83] y se describen a continuación.

- Riesgo de daño ambiental: Algunos DES presentan miscibilidad parcial de en agua. Este hecho puede representar un riesgo de contaminación para ambientes acuosos si existe un pobre manejo de los disolventes eutécticos profundos o procesos poco eficientes.

- Necesidad de estudios toxicológicos más profundos: Debido a que i) los precursores de los DES tienden a ser sales metálicas, amidas, polioles (sustancias de nulo y bajo impacto ambiental) y que ii) las características de los DES son diferentes a las de los precursores es probable que se requieran estudios más profundos sobre su toxicidad.

3.3 Disolventes eutécticos profundos naturales (NADES)

Los disolventes eutécticos profundos naturales, o natural deep eutectic solvents (NADES), son una subcategoría de los disolventes eutécticos profundos. Estos disolventes presentan un punto de fusión menor que cualquiera de sus componentes individuales y se diferencian del resto de los DES por sus precursores. Estos son de origen natural (por ejemplo, ácidos orgánicos, aminoácidos, azúcares, colina o urea) [85].

Este concepto surgió de la observación de metabolitos presentes en diferentes recursos naturales y la existencia de mezclas eutécticas en la naturaleza [83].

3.3.1 Propiedades físicas de los NADES

Las propiedades físicas de los disolventes eutécticos profundos naturales son similares a las que presentan los disolventes eutécticos profundos, aunque algunas de estas varían de acuerdo con el carácter hidrofílico o hidrofóbico del NADES. La descripción de las siguientes propiedades refiere principalmente a NADES hidrofílicos, ya que los NADES hidrofóbicos presentan algunas diferencias específicamente en densidad y viscosidad [20], [77], [83].

- Punto de fusión: Los NADES permanecen en estado líquido a temperatura ambiente e incluso a temperaturas menores.
- Densidad: Un estudio con diferentes NADES realizado por Craveiro et al [84]. muestra que estos disolventes presentan densidades superiores en un 20% a la del agua y que los NADES con cloruro de colina tienen densidades comparativamente más bajas. Asimismo, existen varios NADES con una densidad menor al agua.
- Viscosidad: Estos disolventes presentan una alta viscosidad que disminuye significativamente con la adición de pequeñas cantidades de

agua. La adición de agua no impide que los disolventes conserven sus características.

- Polaridad: Estos disolventes tienen un amplio rango de polaridad y una estructura supramolecular que permite que sean altamente solubilizantes. Estas sustancias disuelven sustancias polares, metabolitos de polaridad baja a media que son insolubles o poco solubles en agua, macromoléculas como el ADN, proteínas y polisacáridos.

3.3.2 Ventajas y desventajas de los NADES

Adicionalmente a las ventajas de los disolventes eutécticos profundos los disolventes eutécticos profundos naturales incluyen los siguientes puntos [83], [84]:

- Biodegradabilidad: Los NADES son sustancias biodegradables debido al origen natural de sus precursores.
- Reciclabilidad: Estos disolventes pueden reciclarse y reutilizarse mediante estrategias de recuperación como uso de dióxido de carbono supercrítico, anti disolventes, retro extracción y cromatografía (resina de intercambio aniónico y separación a contracorriente).
- Baja toxicidad: Estas sustancias presentan una muy baja toxicidad debido a su origen natural. Esta razón las hace aptas para numerosas aplicaciones en la industria alimentaria, cosmética, agroquímica y farmacéutica.
- Bajo costo de producción comparado con el resto de los DES y los disolventes convencionales: Debido al origen natural de sus precursores, los disolventes eutécticos profundos naturales presentan un menor costo de producción.

Los NADES son sustancias con mayores ventajas que desventajas, sin embargo, estas también deben de ser consideradas antes de determinar su aplicación en diferentes ámbitos [20], [86]. Sus principales desventajas son las siguientes.

- Poca información sobre su toxicidad: Algunos autores mencionan la presencia de cierto nivel de toxicidad para estos disolventes. Por esta razón se requiere de mayor información para su aplicación en diversos ámbitos relacionados con seres vivos.
- Biodegradabilidad: El tiempo en que se degradan las partículas de estos disolventes podría interferir con su manejo a gran escala.

3.3.3 Ejemplos de NADES

Los disolventes eutécticos profundos naturales son sustancias con un amplio campo de aplicación. Esta aplicación puede ser a gran escala como en la industria farmacéutica, cosmética, alimenticia y de extracción y recuperación de productos naturales [87] y a menor escala [83], como se detalla a continuación:

- NADES como medio de extracción: De acuerdo con la literatura, los precursores de NADES más utilizados para este fin son el ácido láctico, el cloruro de colina y el 1,2-propanodiol. Los NADES obtenidos se han utilizado principalmente para la extracción de calconas, antocianinas y ácidos fenólicos.
- NADES como medio cromatográfico: Los disolventes eutécticos profundos presentan altos rendimientos en la extracción de productos naturales (son altamente selectivos). Debido al desarrollo de NADES con comportamiento hidrofóbico es probable que en años posteriores exista una mayor cantidad de eluyentes cromatográficos que sean NADES.
- Aplicaciones biomédicas de los NADES
Se han desarrollado sistemas eutécticos como sistemas de administración transdérmica como ibuprofeno-mentona, ibuprofeno-1,8-cineol, ibuprofeno-D-limoneno e ibuprofeno-p-cimeno.

3.3.4 Desarrollo y aplicación del NADES sintetizado

En este trabajo se busca continuar la investigación y desarrollo de los disolventes eutécticos profundos naturales. Para esto, los disolventes investigados fueron

sintetizados con base en ácidos carboxílicos y adicionalmente se determinó su aplicabilidad en extracciones líquido-líquido de metales desde fases acuosas.

En general, estas extracciones se realizan tanto en actividades de laboratorio como industriales, y se llevan a cabo mediante la combinación de dos sustancias inmiscibles. El objetivo es lograr la transferencia del componente de una fase a la otra mediante diferencias de solubilidad del componente de interés o por la formación de complejos (como en este trabajo). La formación de complejos puede modificarse con el uso de ligantes, y por este motivo también se implementaron sustancias como trihexilamina y trioctilamina como ligantes.

El motivo del enfoque de estos disolventes hacia la extracción de metales desde fases acuosas es porque la obtención de estos podría ser útil y valiosa en procesos de hidrometalurgia y actividades relacionadas con el reciclaje de metales (urban mining y tratamiento de e-waste [88]–[92]). La implementación de un NADES en estos sectores puede reducir el impacto ambiental mediante una menor generación de desechos y aumentar la seguridad en las actividades relacionadas.

3.4 Sustancias utilizadas en este trabajo de investigación

Para la síntesis del disolvente eutéctico profundo natural de esta investigación las sustancias de trabajo implementadas fueron de origen natural, y estas se describen a continuación.

- Ácido octanoico: También llamado ácido caprílico, se encuentra presente en el aceite de coco, en el aceite de palma y en la leche de cabra [93]–[95]. Su fórmula molecular es $C_8H_{16}O_2$ y su estructura se representa en la figura 7.

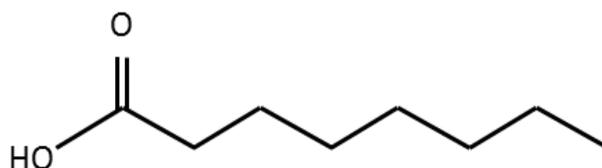


Figura 7. Estructura química del ácido octanoico

- Ácido decanoico: También conocido como ácido cáprico, al igual que el ácido octanoico, se encuentra presente en el aceite de palma, en el aceite de coco, en la leche de cabra y además en distintas clases de quesos [93]–[96]. Su fórmula molecular es $C_{10}H_{20}O_2$ y su estructura se representa en la figura 8.

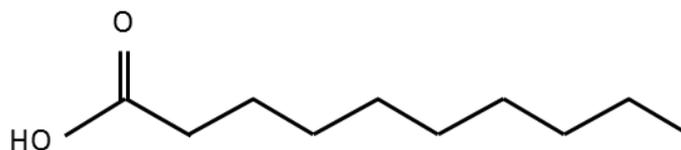


Figura 8. Estructura química del ácido decanoico

- Ácido dodecanoico: Nombrado también como ácido láurico, se encuentra presente en el aceite de coco, en las nueces, en la esencia de laurel, y en la leche de diferentes mamíferos (vacas, cabras, búfalos y humanos) [93]–[95], [97]. Su fórmula molecular es $C_{12}H_{24}O_2$ y su estructura se representa en la figura 9.

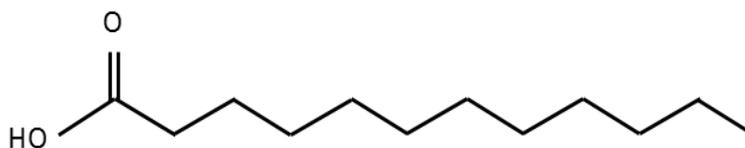


Figura 9. Estructura química del ácido dodecanoico

- Ácido tetradecanoico: También conocido como ácido mirístico, se encuentra presente en la grasa de nuez moscada, la mantequilla, el aceite de coco y la leche de cabra [93]–[95]. Su fórmula molecular es $C_{14}H_{28}O_2$ y su estructura se representa en la figura 10.

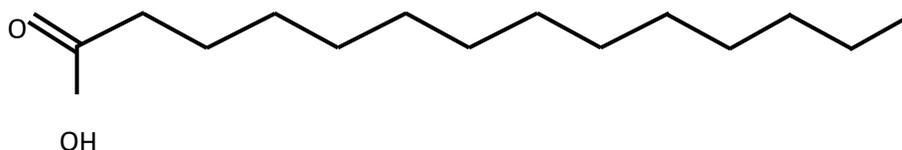


Figura 10. Estructura química del ácido tetradecanoico

- Ácido hexadecanoico: También llamado ácido palmítico, se encuentra presente en el cuerpo humano, en el aceite de oliva, el aceite de palma, la mantequilla y la leche de búfalo [98]–[101]. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{32}O_2$ y su estructura se representa en la figura 11.

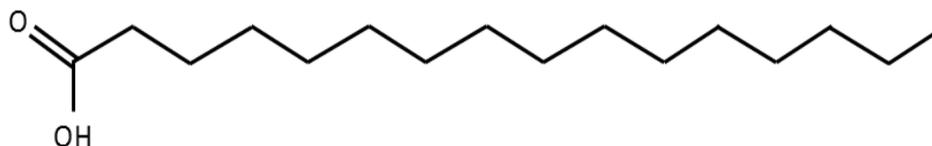


Figura 11. Estructura química del ácido hexadecanoico

- Trihexilamina: Sustancia color amarillo claro y en estado líquido a temperatura ambiente. Se conforma por una amina terciaria y generalmente se utiliza en síntesis y como ligante en extracciones de compuestos orgánicos como la alizarina o de metales como el cobre [102]–[104]. Su fórmula molecular es $C_{18}H_{39}N$ y su estructura se presenta en la figura 12.

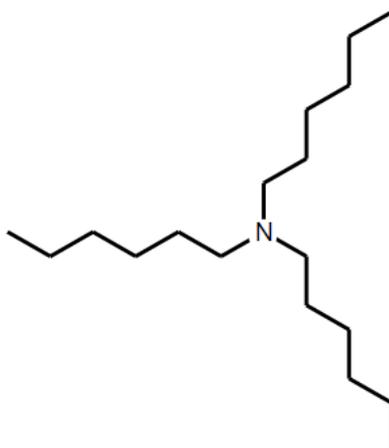


Figura 12. Estructura química de la trihexilamina

- Trioctilamina: De igual manera que la trihexilamina, es una sustancia color amarillo claro y en estado líquido a temperatura ambiente. También se conforma por una amina terciaria y se utiliza para síntesis y como ligante en extracciones de metales como plata, bismuto, cadmio, zinc, entre otros [105]–[107]. Su fórmula molecular es $C_{24}H_{51}N$ y su estructura se presenta en la figura 13.

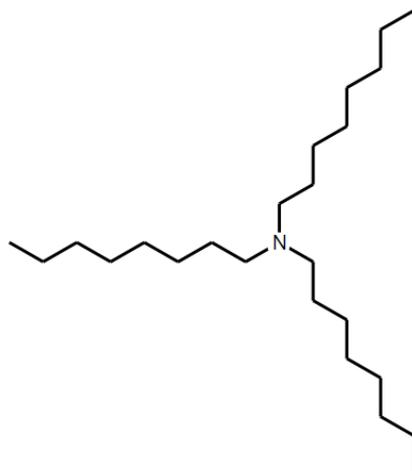


Figura 13. Estructura química de la trioctilamina

Referente a las extracciones, las sales utilizadas para la preparación de las disoluciones de los metales son las siguientes:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: Sal conformada por un metal de transición. Es un sólido azul que puede hidratarse con tres y seis moléculas de agua. Es usado en la pirotecnia para emitir un color verde y como catalizador de reacciones orgánicas [108], [109].
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: Sal conformada por un metal de transición. Es un sólido blanco y es utilizado en laboratorio para la síntesis de polímeros de coordinación, así como en celdas de combustible [110], [111].
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: Sal conformada por un metal alcalinotérreo. Es un sólido blanco y es una sustancia utilizada en la pirotecnia para emitir un color rojo escarlata. También es utilizado en la síntesis de sales fundidas y puede reducir o eliminar irritaciones de la piel [112]–[114].
- $\text{In}(\text{NO}_3)_3$: Sal conformada por un metal del grupo 13 (térreos). Es un sólido de apariencia transparente. Es utilizado en baterías, en revestimientos y como semiconductor en otras aplicaciones químicas. También se utiliza para el tratamiento de la hipercalcemia y para el tratamiento de los linfomas de Hodgkin y no Hodgkin [115], [116].

4. Hipótesis y objetivos

4.1 Hipótesis

Los disolventes eutécticos profundos naturales basados en ácidos carboxílicos pueden ser utilizados para la extracción de metales desde fases acuosas. Diferentes parámetros, como la presencia de un ligante, la relación molar entre componentes del disolvente eutéctico profundo natural, la concentración y el tipo de metal pueden influir en las eficiencias de extracción de estos mismos.

4.2 Objetivo general

Sintetizar un disolvente eutéctico profundo natural con base en ácidos carboxílicos para su aplicación en extracciones de metales desde fases acuosas.

4.3 Objetivos particulares

- Sintetizar un NADES con base en ácidos carboxílicos y que presente una temperatura eutéctica menor a la temperatura ambiente.
- Evaluar los radios molares en los que el NADES se mantiene en estado líquido mediante su síntesis en diferentes relaciones molares.
- Extraer iones de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+} desde fases acuosas mediante el NADES, variando el radio molar del disolvente y la concentración del metal.
- Comparar las eficiencias de extracción del NADES con la presencia o ausencia de los ligantes trioctilamina y trihexilamina.
- Determinar las eficiencias de extracción para todos los metales extraídos.
- Analizar la influencia del impedimento estérico y el efecto de Van't Hoff – LeChatelier en los resultados.

5. Metodología

5.1 Reactivos

Las sustancias utilizadas en este trabajo de investigación fueron el ácido octanoico ($\geq 98\%$) (Sigma Aldrich), ácido decanoico ($\geq 98.0\%$) (Sigma Aldrich), ácido dodecanoico (98%) (Sigma Aldrich), ácido tetradecanoico ($\geq 98\%$) (Sigma Aldrich), ácido hexadecanoico ($\geq 98\%$) (Sigma Aldrich), trioctilamina (98%) (Sigma Aldrich), trihexilamina (96%) (Sigma Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.99\%$) (Sigma Aldrich), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) (Sigma Aldrich), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($\geq 95\%$) (M&B Laboratory Chemicals) y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (99.99%) (Sigma Aldrich). Los reactivos fueron utilizados como se recibieron, sin purificación adicional.

5.2 Equipos

Los equipos utilizados para la realización de esta investigación corresponden a la balanza analítica Sartorius, modelo ENTRIS II, termopar Thermo Fisher Scientific, parrilla de calentamiento Cole-Parmer Stable Temp modelo EW-03407-11, centrifuga OHAUS, modelo FC 5714 y vortex Scientific Industries, modelo Genie 2.

Los tubos de experimentación utilizados fueron tubos graduados de centrifuga de 15 mL de capacidad marca Falcon, tubos para centrifuga de 50 mL de capacidad marca CRM Globe y crioviales de 5 mL de capacidad marca CRM Globe.

5.3 Síntesis y selección de los NADES

Utilizando vasos de precipitados se probaron diferentes combinaciones de ácidos carboxílicos en diferentes relaciones molares. La lista de estas se encuentra en la tabla 14. Estas combinaciones se pesaron y colocaron respectivamente en un vaso de precipitados junto con un agitador magnético. Posterior a esto, los vasos de precipitados fueron tapados con un vidrio de reloj y se procedió a su calentamiento y agitación en parrilla durante 45 minutos. La temperatura se monitoreó mediante un termopar y se mantuvo en 70°C para todas las muestras durante el periodo de estudio.

Tabla 14. Combinaciones de ácidos carboxílicos probadas para la síntesis del NADES de esta investigación

NADES	Relación molar
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	3:1
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	2:1
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	1:1
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	1:2
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	1:3
C ₁₀ OOH:C ₁₂ OOH	3:1
C ₁₀ OOH:C ₁₂ OOH	2:1
C ₁₀ OOH:C ₁₂ OOH	1:1
C ₁₀ OOH:C ₁₂ OOH	1:2
C ₁₀ OOH:C ₁₄ OOH	3:1
C ₁₀ OOH:C ₁₄ OOH	2:1
C ₁₂ OOH:C ₁₄ OOH	2:1
C ₁₂ OOH:C ₁₆ OOH	2:1
C ₁₂ OOH:C ₁₆ OOH	1:2

Seguido al calentamiento, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente para determinar la estabilidad del NADES y para determinar si la temperatura de fusión era menor a la temperatura del ambiente. De todas las muestras se identificaron las que no presentaron un cambio de estado (solidificación), y estas continuaron bajo monitoreo por un periodo de tiempo igual a ½, 24, 48 y 72 horas. Los NADES que permanecieron líquidos al cumplirse el periodo máximo de observación (72 horas) fueron utilizados en este proyecto, y como procedimiento adicional, estos se sintetizaron en diferentes relaciones molares. Esto para corroborar su permanencia en estado líquido y visualizar la dependencia del estado físico con la relación molar de los ácidos carboxílicos involucrados.

En la síntesis de los NADES seleccionados para las extracciones liquido-liquido se siguió la siguiente metodología: las cantidades de cada componente que conformaron cada NADES se pesaron y colocaron en un tubo de 50 mL de la marca CRM Global. Posteriormente se realizó la agitación del tubo mediante un vortex, sin calentamiento y hasta la disolución total de los cristales de los ácidos carboxílicos.

5.4 Extracciones líquido-líquido

Posterior a la síntesis de los NADES se realizaron las extracciones líquido-líquido de diferentes metales. Estas extracciones se realizaron en tubos que contenían únicamente a las disoluciones acuosas de los metales y en tubos que adicionalmente contenían un ligante. El procedimiento experimental se describe a continuación.

5.4.1 Preparación de las fases acuosas de diferentes metales

Las fases acuosas de las sales metálicas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ se prepararon con agua ultrapura ($18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) en tubos graduados de centrifuga de 15 mL de capacidad marca Falcon. Una lista de estas sales con sus concentraciones correspondientes se encuentra en la tabla 15.

Tabla 15. Disoluciones utilizadas para las extracciones líquido-líquido con los NADES seleccionados

Disolución	Concentraciones [mM]			
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	100	50	25	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	50	25	
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	100	50	25	
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	100	50	25	10

5.4.2 Extracciones de diferentes metales con NADES

La etapa de extracción de metales con los NADES seleccionados se realizó en tubos graduados de centrifuga de 15 mL de capacidad, marca Falcon. En cada tubo utilizado se adicionaron 3 g del NADES seleccionado y 3 g de la solución acuosa. Los tubos fueron agitados en un vortex por un periodo de tiempo igual a 20 minutos. Concluido este periodo de tiempo, para la separación de las fases, los tubos se centrifugaron con una velocidad de 4,300 revoluciones por minuto durante 4 minutos.

Posteriormente, se realizó la separación de las fases mediante el uso de jeringas y agujas desechables. Las fases acuosas y las fases correspondientes al NADES se depositaron respectivamente en crioviales de 5 mL de capacidad marca CRM Globe o en tubos graduados de centrifuga de 15 mL de capacidad marca Falcon.

Para mantener la concentración dentro del rango de medición del ICP-OES, se realizaron diluciones de la fase acuosa en tubos marca Falcon de 15 mL de capacidad. En la figura 14 se ejemplifica el proceso de extracción líquido-líquido descrito en esta sección.

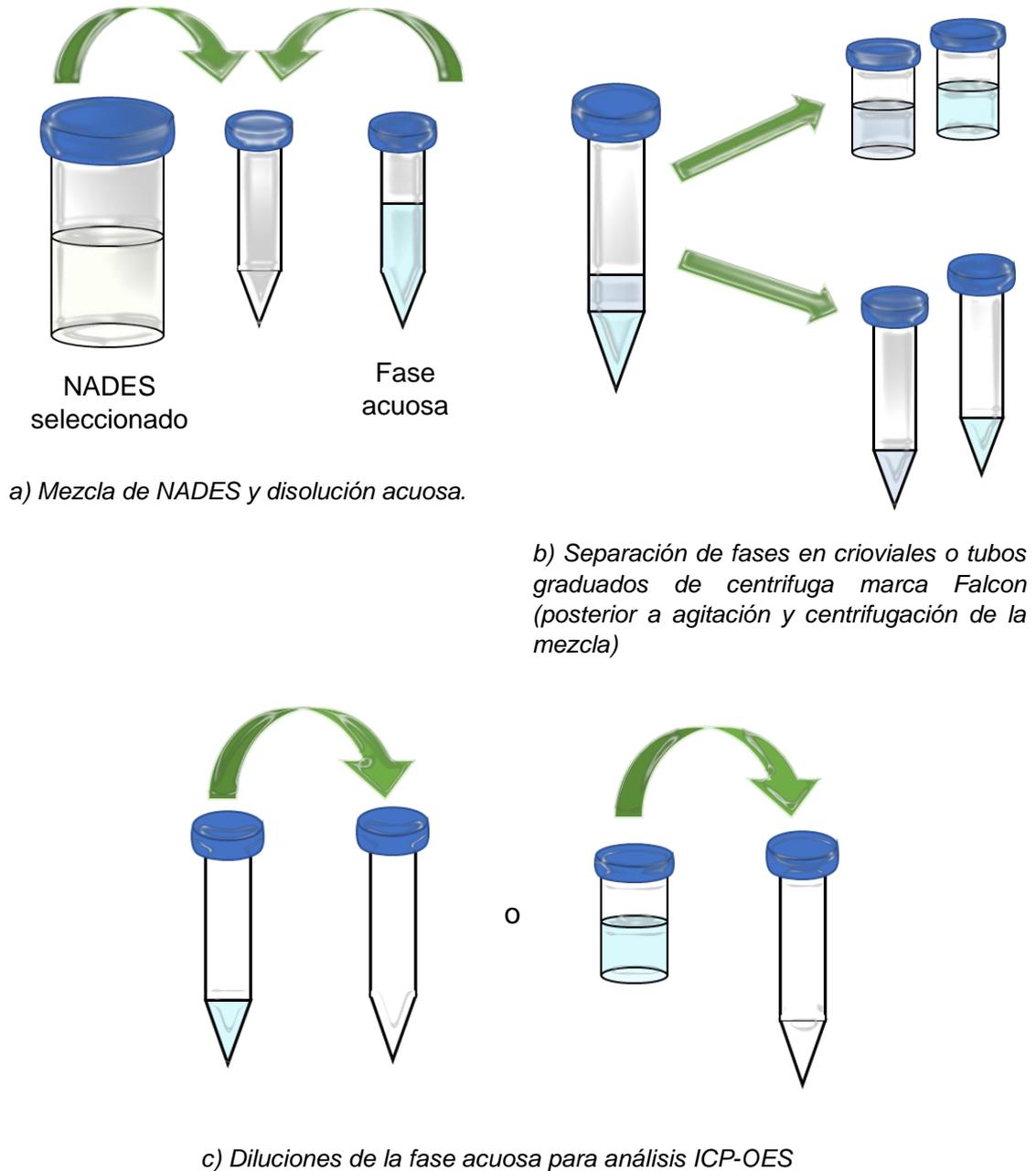


Figura 14. Proceso de extracción líquido-líquido de diversos metales sin ligantes

5.4.3 Extracciones de diferentes metales con NADES y ligantes

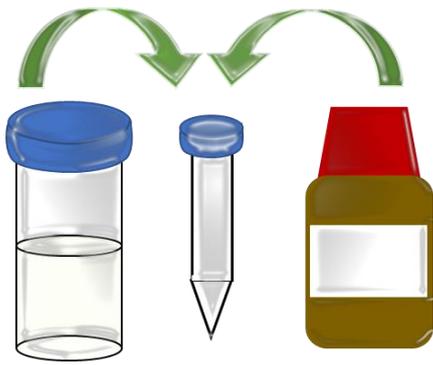
Las extracciones de metales en presencia de un ligante fueron llevadas a cabo en tubos graduados de centrifuga de 15 mL de capacidad, marca Falcon. En estos experimentos las sustancias utilizadas como ligantes fueron la trihexilamina y la trioctilamina.

La concentración del ligante en ambos casos (con trihexilamina y trioctilamina) fue de 200 milimolar. La mezcla fue agitada mediante un vortex durante 15 minutos. El peso total del NADES más el ligante fue de 3 g y se adicionaron 3 g más de la solución acuosa.

Una vez realizado lo anterior, el procedimiento experimental corresponde al descrito en el punto 5.4.2. Las muestras fueron agitadas en un vortex durante 20 minutos y posteriormente se centrifugaron con una velocidad de 4,300 revoluciones por minuto durante 4 minutos.

Posteriormente se realizó la separación de las fases mediante el uso de jeringas y agujas desechables. Las fases acuosas y las fases correspondientes al NADES se colocaron respectivamente en crioviales de 5 mL de capacidad marca CRM Globe o en tubos graduados de centrifuga de 15 mL de capacidad marca Falcon. La dilución de las fases acuosas para el análisis mediante ICP-OES siguió el mismo procedimiento descrito en la sección 5.4.2

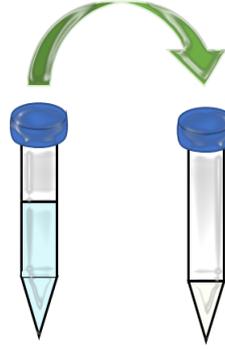
En la siguiente figura se ejemplifica este proceso de extracción líquido-líquido que involucra la adición de ligantes.



NADES
seleccionado

Ligante

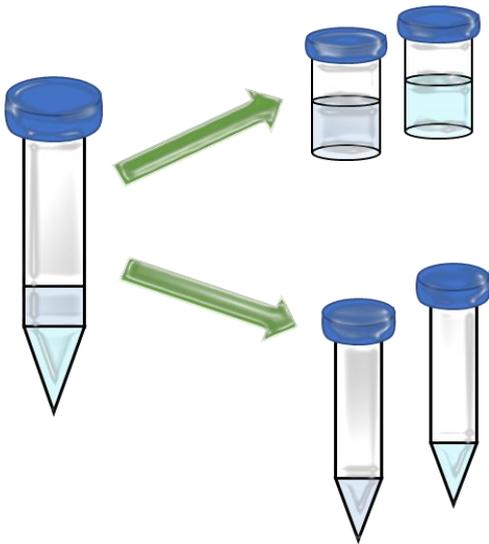
a) Adición del ligante al NADES



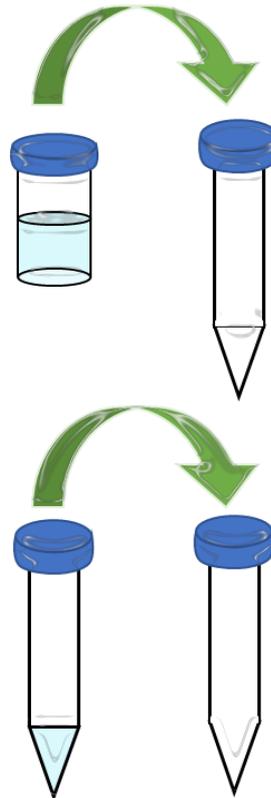
Fase
acuosa

Mezcla ligante +
NADES

b) Adición de la fase acuosa a la mezcla
ligante + NADES (posterior a la agitación
del tubo)



c) Separación de fases en crioviales o tubos
graduados de centrifuga marca Falcon
(posterior a agitación y centrifugación de la
mezcla)



c) Diluciones de la fase acuosa para
análisis ICP-OES

Figura 15. Proceso de extracción líquido-líquido de diversos metales con ligantes

5.5 Análisis por la técnica ICP-OES

La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente o ICP-OES por sus siglas en inglés (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) es una técnica que permite identificar los elementos que componen una muestra, así como la concentración en la que se encuentran [117].

Los componentes principales y el diseño de un instrumento para análisis de este tipo se muestran en el siguiente esquema (figura 16).

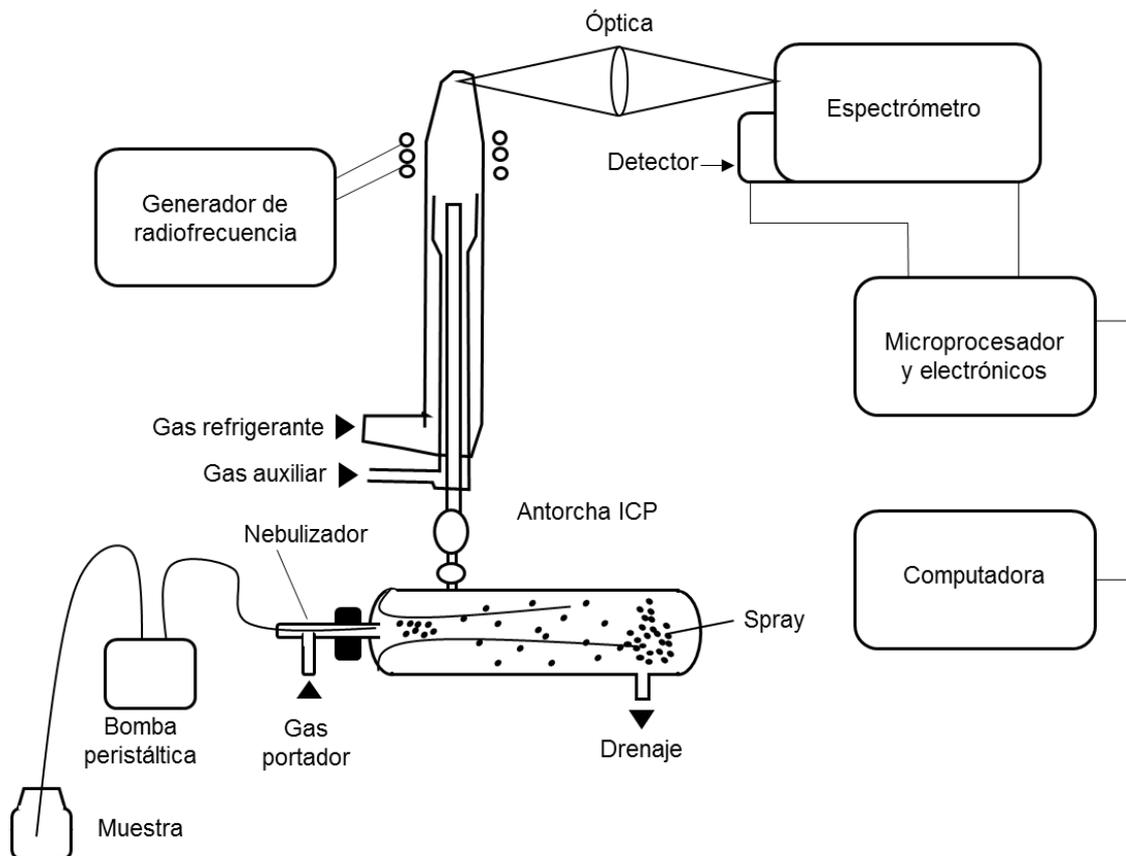


Figura 16. Esquema de los componentes principales y el diseño de un instrumento para análisis ICP-OES (elaborado con base en [117])

La técnica ICP-OES tiene como fundamento la ionización de los elementos presentes debido a un suministro de energía externo y a la absorción de la energía de las partículas presentes.

Este análisis comienza con la ionización del gas argón para la obtención del plasma acoplado inductivamente (ICP). Esta ionización se logra mediante el suministro de energía a sus partículas mediante dos maneras: i) la existencia de

campos eléctricos y campos magnéticos generados por bobinas de tesla y ii) por colisiones en cadena entre las mismas partículas del gas argón.

Las ionizaciones provocadas se explican a nivel energético de acuerdo con la siguiente figura (figura 17).

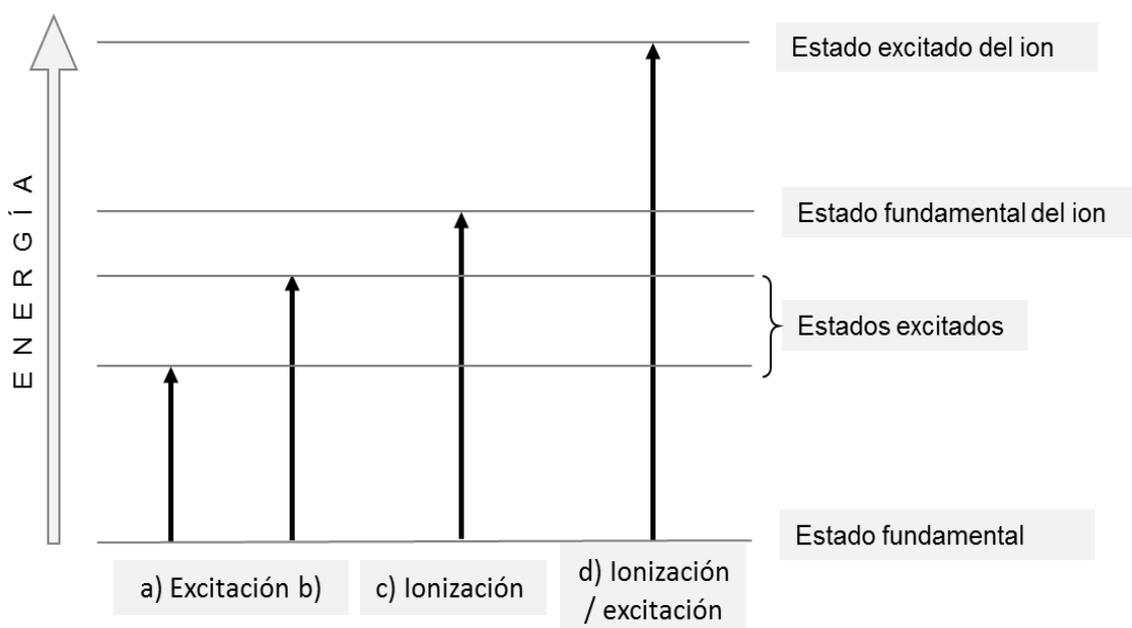


Figura 17. Diagramas de energía simplificados de la excitación/ionización de los electrones de una sustancia (elaborado con base en [117])

a) y b) muestran el cambio de nivel energético de un electrón a diferentes estados excitados. Si la energía suministrada es mayor que la necesaria en a) y b) ocurre una c) ionización o una d) excitación del ion.

Una vez obtenido el plasma, este se encarga de la ionización/excitación de los átomos de la muestra para que la detección de los espectros de emisión de los elementos presentes sea posible.

Los espectros de emisión se originan debido a la liberación de energía en forma de radiación electromagnética. Esta liberación de energía es ocasionada por la transición energética de un electrón de un estado de alta energía a uno de menor energía [117], [118], como se muestra en la figura 18.

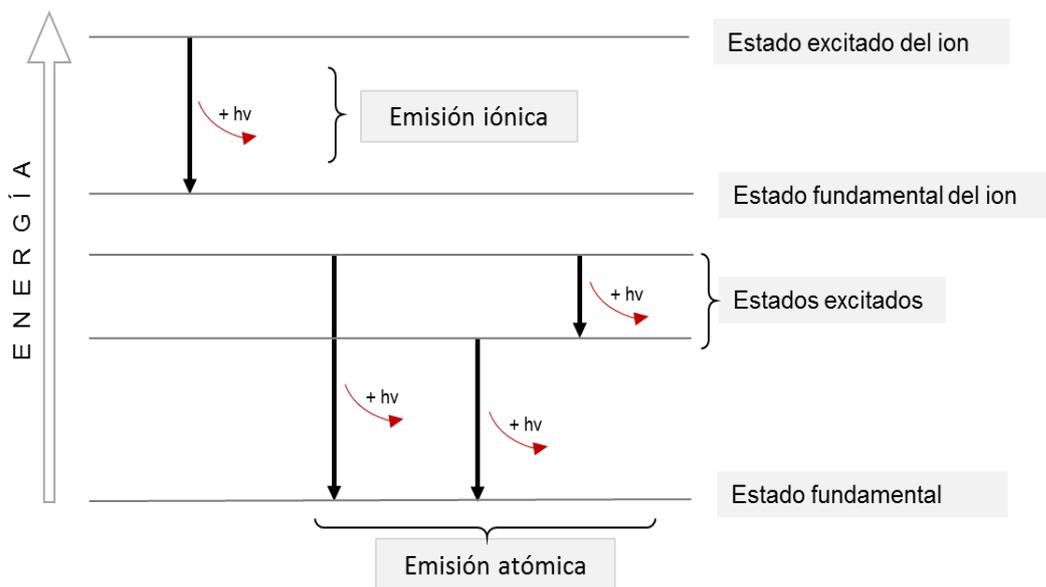


Figura 18. Diagramas de energía simplificados para la explicación del espectro de emisión de un elemento (elaborado con base en [117])

En esta figura la liberación de la energía se representa mediante las letras $h\nu$ (el producto de la constante de Planck y la frecuencia de onda). Esto debido a que el valor de esta energía puede calcularse de esta manera [80], [119].

5.5.1 Datos obtenidos mediante la técnica de análisis ICP-OES

Por medio del análisis de una muestra con la técnica ICP-OES es posible identificar los metales que se encuentran en una fase acuosa, además de su concentración.

La identificación de los metales presentes es posible mediante el reconocimiento de los espectros de emisión obtenidos durante la prueba (específicos para cada elemento), mientras que la concentración de estos elementos puede conocerse mediante la intensidad de sus líneas de emisión características y una curva de calibración.

Las curvas de calibración son diagramas obtenidos con datos de emisión en función de la concentración. Estos se construyen analizando soluciones con concentraciones conocidas (soluciones estándar) y obteniendo las intensidades de emisión para cada elemento [117], [118]. Por lo tanto, cuando se conoce la intensidad de las líneas de emisión características de un elemento, mediante su comparación con la curva de calibración de ese elemento se obtiene su concentración.

6. Resultados y discusión de resultados

En esta sección se muestran y discuten los resultados experimentales de este proyecto. Primeramente, se visualizan los resultados correspondientes a las síntesis de los disolventes eutécticos profundos naturales (NADES) y posteriormente los referentes a las extracciones líquido-líquido con los disolventes eutécticos profundos naturales seleccionados.

6.1 Síntesis y selección del disolvente eutéctico profundo natural NADES

Se sintetizaron diez diferentes tipos de disolventes eutécticos profundos naturales y los resultados se muestran en la tabla 17. Los ácidos carboxílicos utilizados fueron el ácido octanoico (C_8OOH), el ácido decanoico ($C_{10}OOH$), el ácido dodecanoico ($C_{12}OOH$), el ácido tetradecanoico ($C_{14}OOH$) y el ácido hexadecanoico ($C_{16}OOH$). Las combinaciones utilizadas se determinaron con el fin de estudiar la estabilidad del NADES a temperatura ambiente en función de su hidrofobicidad, y estas fueron las siguientes: $C_8OOH:C_{10}OOH$, $C_{10}OOH:C_{12}OOH$, $C_{10}OOH:C_{14}OOH$, $C_{12}OOH:C_{14}OOH$ y $C_{12}OOH:C_{16}OOH$. Algunas de ellas se probaron en diferentes relaciones molares.

De acuerdo con la tabla 16 se observa que solo la combinación $C_8OOH:C_{10}OOH$ 1:1 es la que permaneció en estado líquido en todo el tiempo de monitoreo. De las cuatro relaciones molares de la combinación $C_{10}OOH:C_{12}OOH$ (3:1, 2:1, 1:1 y 1:2) todas con excepción de la primera relación molar experimentaron un cambio de fase al estar a temperatura ambiente. Para la combinación $C_{10}OOH:C_{14}OOH$, que fue probada en dos relaciones molares (3:1 y 2:1), ambas se mantuvieron en estado líquido hasta 30 minutos después de su síntesis, posteriormente solidificaron. Las combinaciones restantes $C_{12}OOH:C_{14}OOH$ y $C_{12}OOH:C_{16}OOH$ en sus diferentes relaciones molares solidificaron al estar a temperatura ambiente.

Con estos experimentos se identifica que para los NADES existe la relación de que, a mayor presencia de ácidos carboxílicos de cadena corta, mayor permanencia en estado líquido. Ejemplo de esto es el único NADES líquido ($C_8OOH:C_{10}OOH$), que está conformado por los ácidos carboxílicos más pequeños de todos los experimentos. Además, otro ejemplo son las combinaciones $C_{10}OOH:C_{12}OOH$ 3:1, y $C_{10}OOH:C_{14}OOH$ 3:1 y 2:1 que tuvieron

Tabla 16. Monitoreo del cambio de fase para los diferentes NADES sintetizados

Combinación de ácidos carboxílicos	Relación molar	Experimentos a 70°C	Experimentos a Tamb*	Experimentos a Tamb, 30 min después	Experimentos a Tamb, 24 hrs después	Experimentos a Tamb, 48 hrs después	Experimentos a Tamb, 72 hrs después
C8OOH:C10OOH	1:1	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida
C10OOH:C12OOH	3:1	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida
C10OOH:C12OOH	2:1	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida
C10OOH:C12OOH	1:1	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida
C10OOH:C12OOH	1:2	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida
C10OOH:C14OOH	3:1	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida
C10OOH:C14OOH	2:1	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida
C12OOH:C14OOH	2:1	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida
C12OOH:C16OOH	2:1	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida
C12OOH:C16OOH	1:2	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida

 Cambio de fase a estado sólido

* Temperatura ambiente; Tamb<23°C.

una solidificación más espaciada con respecto a las mismas combinaciones de ácidos en diferentes relaciones molares. En estos experimentos (que tardaron un poco más en solidificar) el ácido carboxílico en mayor proporción fue el C₁₀OOH, además de duplicar o triplicar la presencia de los ácidos de mayor longitud con los que se combinó.

De acuerdo con los resultados se determinó que el NADES a utilizar para las extracciones líquido-líquido sería el C₈OOH:C₁₀OOH 1:1. Esto debido a que la permanencia del estado líquido a temperatura ambiente se fijó como el principal criterio de selección del NADES.

Adicionalmente, se recalentaron algunos experimentos para corroborar la adecuada agitación y tiempo de síntesis del NADES. Como resultado, los NADES recalentados solidificaron de acuerdo con lo descrito en la tabla 17, por lo que se comprobó que estos disolventes no permanecen en estado líquido a temperatura ambiente.

Considerando todos los experimentos realizados, se deduce que un factor clave en la formación de los NADES es el número de carbonos de los ácidos carboxílicos involucrados. Esto debido a que los experimentos con mayor número de carbonos solidificaron a temperatura ambiente, mientras que los de menor número de carbonos se mantuvieron líquidos o incluso presentaron tiempos de solidificación más prolongados

Lo anterior puede explicarse por fenómenos de repulsión estérica, debido a que esta se incrementa al aumentar el número de carbonos de los compuestos presentes y con ello la dificultad de la formación de puentes de hidrógeno entre sus moléculas. Cuando la formación de los puentes de hidrógeno se ve interferida el NADES no termina de conformarse, por lo que es posible que la mezcla solidifique, ya que mantiene las temperaturas de fusión de los reactivos puros.

Otra posible razón para el cambio de estado de los experimentos (igualmente relacionada con el número de carbonos) es la temperatura de fusión y su relación con la temperatura del punto eutéctico. Cuando se incrementa el número de carbonos existe una tendencia al incremento de la temperatura de fusión, y si los

reactivos de una mezcla eutéctica presentan altas temperaturas de fusión la temperatura eutéctica tiende a estar en correspondencia con esas temperaturas (figura 19).

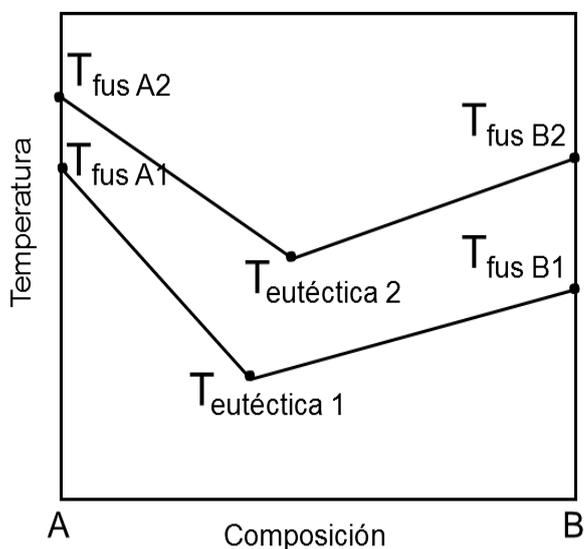


Figura 19. Variación ilustrativa de la temperatura eutéctica en relación con la temperatura de fusión de los compuestos puros

Bajo esta perspectiva es posible que los experimentos con ácidos carboxílicos de mayor temperatura de fusión si hayan conformado un NADES, pero con una temperatura del punto eutéctico mayor a la temperatura ambiente.

Estas explicaciones pueden confirmarse mediante estudios térmicos y estudios de estabilidad, sin embargo, debido a que no corresponden a los alcances de este proyecto se sugiere su desarrollo en estudios posteriores.

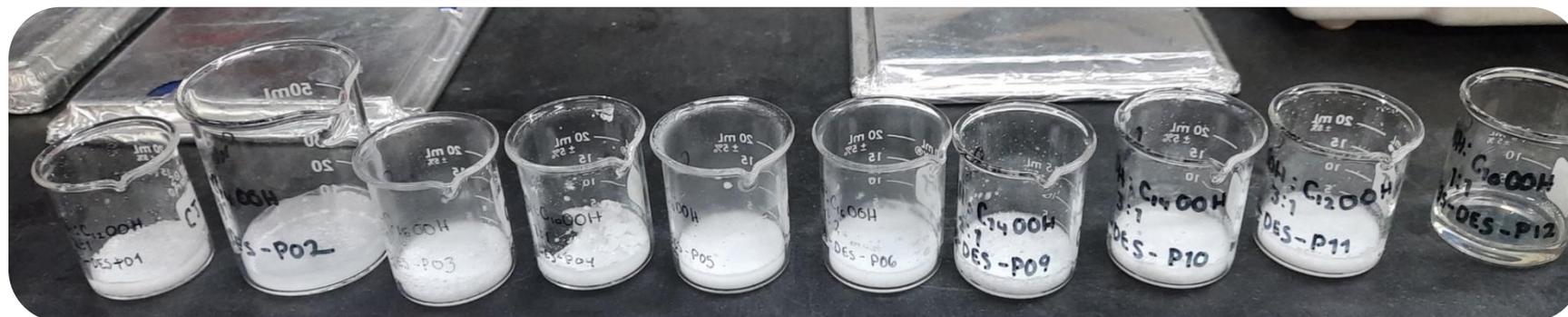


Figura 20. Aspecto físico de los diferentes NADES sintetizados. Descripción de izquierda a derecha: a) $C_{10}OOH:C_{12}OOH$, 2:1, b) $C_{12}OOH:C_{14}OOH$, 2:1, c) $C_{12}OOH:C_{16}OOH$, 2:1, d) $C_{10}OOH:C_{12}OOH$, 1:1, e) $C_{10}OOH:C_{12}OOH$, 1:2, f) $C_{12}OOH:C_{16}OOH$, 1:2, g) $C_{10}OOH:C_{14}OOH$, 2:1, h) $C_{10}OOH:C_{14}OOH$, 3:1, i) $C_{10}OOH:C_{12}OOH$, 3:1, j) $C_8OOH:C_{10}OOH$, 1:1. Esta fotografía muestra el estado físico de todos los NADES después de cumplirse 72 hrs desde la síntesis del tercer grupo de experimentos. El único NADES en estado líquido corresponde al inciso j.

6.2 Determinación de los radios molares del NADES seleccionado

Posterior a la selección de $C_8OOH:C_{10}OOH$, 1:1 como disolvente, se realizaron síntesis de este a diferentes relaciones molares. Los resultados se muestran en la figura 21, y en la tabla 17.



Figura 21. Aspecto físico del NADES $C_8OOH:C_{10}OOH$ en diferentes relaciones molares. De izquierda a derecha relaciones molares 2:1, 1:2, 3:1 y 1:3. Esta fotografía muestra el estado sólido de 1:3. El aspecto físico de la relación 1:1 se muestra en a los experimentos anteriores.

Tabla 17. Monitoreo del cambio de fase para el NADES de C₈OOH:C₁₀OOH en diferentes relaciones molares

Combinación de ácidos carboxílicos	Relación molar	Experimentos a 70°C	Experimentos a Tamb*	Experimentos a Tamb, 30 min después	Experimentos a Tamb, 24 hrs después	Experimentos a Tamb, 48 hrs después	Experimentos a Tamb, 72 hrs después
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	3:1	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	2:1	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	1:1	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	1:2	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Mezcla líquida
C ₈ OOH:C ₁₀ OOH	1:3	Mezcla líquida	Mezcla líquida	Cambio de fase	Mezcla sólida	Mezcla sólida	Mezcla sólida

 Cambio de fase a estado sólido

* Temperatura ambiente; Tamb < 23°C.

Como se observa en los resultados, para estos experimentos las relaciones molares que no presentaron un cambio de fase son 3:1, 2:1, 1:2. Por este motivo se determinaron como las relaciones molares a utilizar para las extracciones líquido-líquido.

Referente al experimento con relación molar 1:3, su cambio de estado también puede explicarse por efectos de repulsión estérica. Para este disolvente el C₁₀OOH es el compuesto en mayor proporción, y en comparación con el C₈OOH presenta dos átomos más de carbono por cada molécula. Con estas condiciones, es posible que la interacción de todas las moléculas presentes genere un impedimento estérico que interfiera en la formación de los puentes de hidrógeno del NADES.

Otra explicación que se plantea para la solidificación de este disolvente es la presencia de una temperatura eutéctica mayor a la temperatura ambiente. Esto debido a que el ácido decanoico presenta una temperatura de fusión superior a la temperatura ambiente y es el compuesto en mayor proporción en el disolvente.

6.3 Modificaciones a la síntesis del NADES seleccionado

Inicialmente la síntesis de los disolventes eutécticos profundos naturales se realizó en un vaso de precipitados. Sin embargo, debido a que durante los experimentos anteriores se observó que el NADES de C₁₀OOH y C₈OOH podía obtenerse sin calentamiento (únicamente con agitación de la mezcla), se utilizaron tubos de 50 mL de capacidad marca CRM Globe.

Este cambio fue posible debido a que el C₈OOH presenta una temperatura de fusión menor a la temperatura ambiente, y su estado líquido permite la solubilización del otro componente en estado sólido (C₁₀OOH).

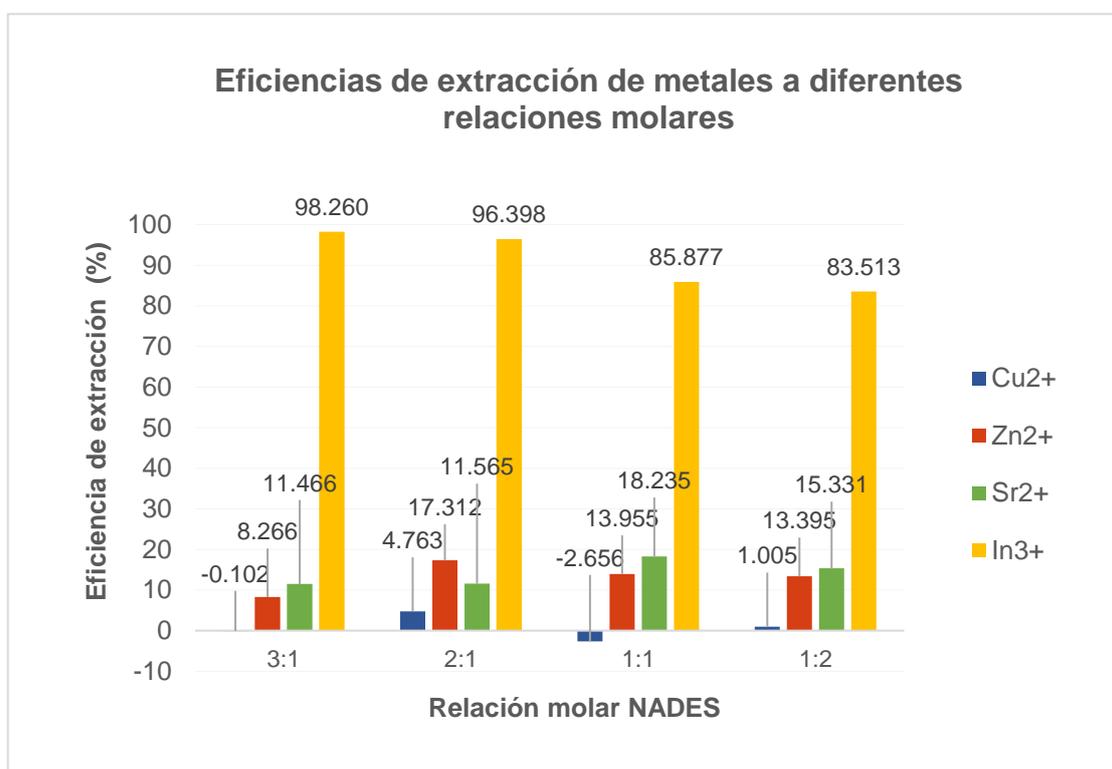
6.4 Extracciones líquido-líquido

Para probar el desempeño de los NADES sintetizados se realizaron extracciones de cuatro diferentes metales desde fases acuosas (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+}).

Las variables en los experimentos fueron la relación molar del NADES, la presencia de algún ligante (trioctilamina o trihexilamina) y la concentración de los metales en disolución. El estudio de estas variables se realizó en diferentes escenarios, como se describe a continuación.

6.4.1 Variación de la relación molar

Los experimentos para el análisis de la relación molar se llevaron a cabo con disoluciones de los metales de trabajo a una concentración de 100 mM. Los resultados se muestran en la gráfica 2.



Gráfica 2. Eficiencias de extracción de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares

De acuerdo con esta gráfica, los experimentos con mayor porcentaje de extracción son los correspondientes al In^{3+} con valores entre el 83% y 98%. Los elementos restantes presentan porcentajes de extracción con valores iguales o menores al 18% en todos los casos.

Para Cu^{2+} el mayor porcentaje de extracción es de 4% para la relación molar 1:1, mientras que para las relaciones 3:1 y 1:2 el comportamiento del NADES es similar debido al 2% del error asociado a la técnica de análisis ICP-OES (presente en todas las mediciones).

Para el Zn^{2+} , el NADES presenta un comportamiento similar en las relaciones molares 1:1 y 1:2, mientras que cuando la relación molar cambia de 3:1 a 2:1 la eficiencia de extracción aumenta en un factor de dos.

Referente al Sr^{2+} , existen ligeras variaciones en los resultados obtenidos. Todos los resultados se encuentran en un rango de 11% y 18%. Para las relaciones molares 3:1 y 2:1, el NADES presenta el mismo comportamiento, mientras que todas las extracciones diferentes de 1:1 presentan una disminución en los porcentajes de extracción.

Para las extracciones de In^{3+} los porcentajes de extracción aumentan con la presencia de C_8OOH en el NADES (relaciones molares 3:1 y 2:1) y disminuyen con la presencia de C_{10}OOH (relación molar 1:2).

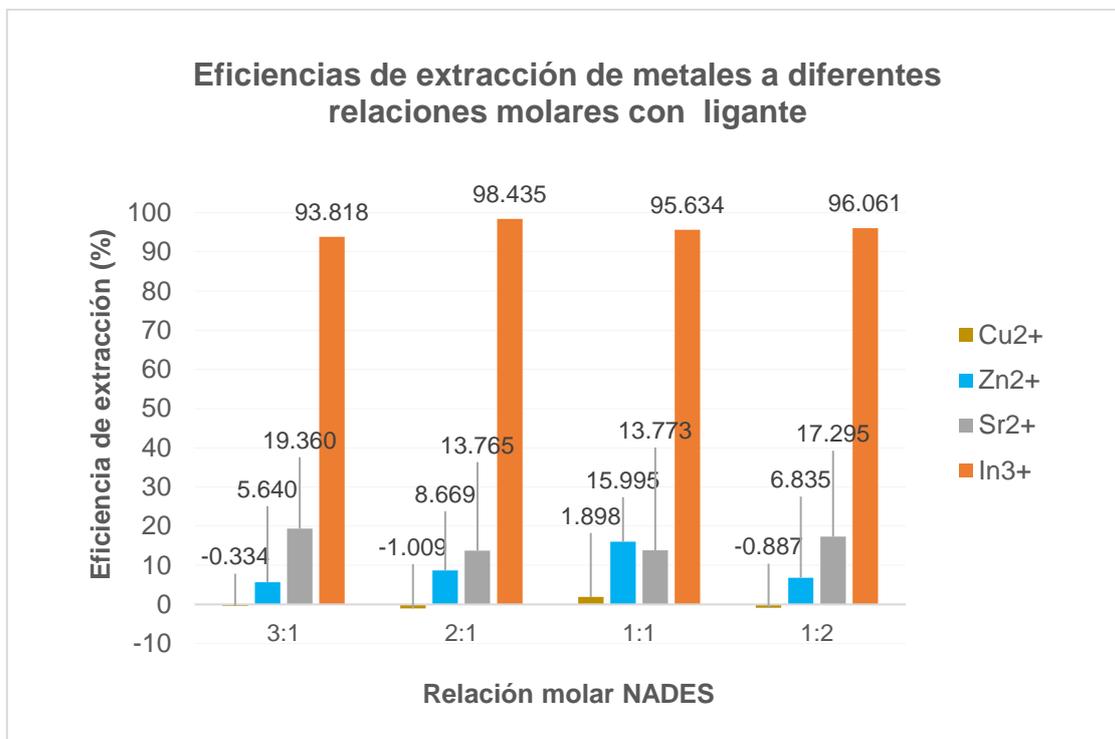
De manera general, es posible determinar que la relación molar no influye de manera significativa para el Cu^{2+} , dado que su extracción es mínima o nula. En las extracciones de Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+} si se observa una influencia de esta variable, y los efectos que tiene en estos elementos pueden explicarse por el impedimento estérico.

En estos experimentos las extracciones son favorecidas cuando se forman estructuras que coordinan a los iones metálicos. Cuando existe impedimento estérico, este puede impactar en la coordinación de los iones metálicos, dificultando así la formación de complejos que promueven su extracción.

Los elementos en los que este impedimento puede estar presente son principalmente Zn^{2+} e In^{3+} . Esto puede explicar que la eficiencia de Zn^{2+} se duplique para la relación molar 2:1 en comparación con la relación molar 3:1, y que para In^{3+} este cambio en relación molar resulta en la disminución de las eficiencias de extracción en la presencia de C_{10}OOH .

6.4.2 Variación de la relación molar en presencia de un ligante

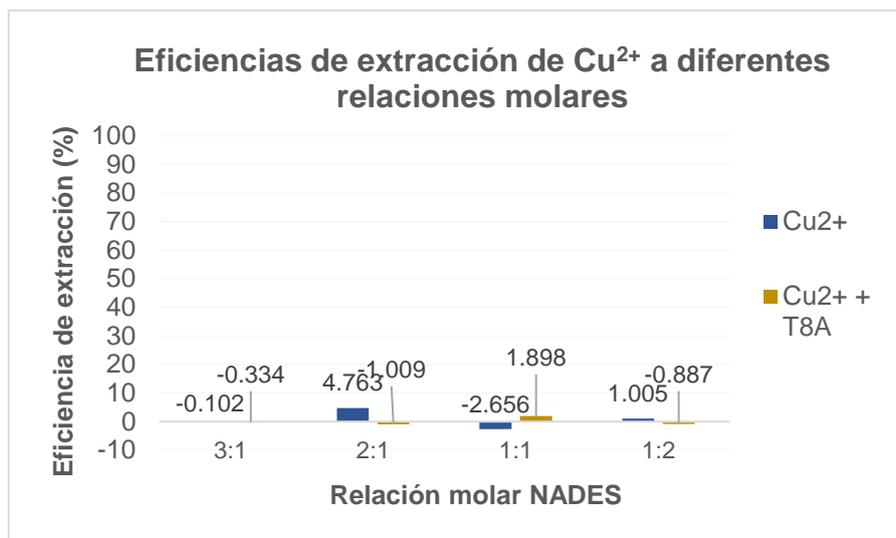
Los experimentos realizados para estudiar la influencia de la relación molar en presencia de un ligante se llevaron a cabo con disoluciones de los metales a una concentración de 100 mM. El ligante utilizado fue trioctilamina en una concentración de 200 mM. Los resultados se muestran en la gráfica 3.



Gráfica 3. Eficiencias de extracción de Cu²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺ e In³⁺ con el NADES C₈OOH:C₁₀OOH a diferentes relaciones molares con T₈A como ligante

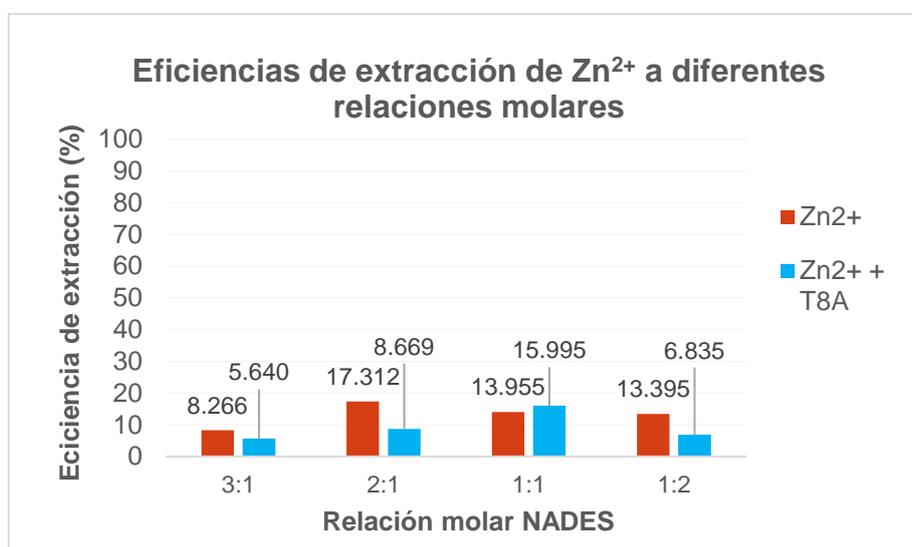
Para estos experimentos se observa que el elemento con mayor porcentaje de extracción es el In³⁺ con valores iguales o mayores al 93%. Este resultado comparado con el menor valor de los experimentos sin trioctilamina (85%) muestra un incremento en las eficiencias de este elemento.

Para los elementos restantes los porcentajes de extracción son iguales o menores al 19%. Esta cifra (comparada con el 18% obtenido en los experimentos sin trioctilamina) muestra que la presencia de un ligante no conduce a una mayor extracción, aunque, si influye en las eficiencias para cada relación molar. Esta influencia se observa en el incremento y disminución de los porcentajes de extracción, como se describe en las gráficas 4 a 7.



Gráfica 4. Comparación de las eficiencias de extracción de Cu^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares en presencia y ausencia de T_8A como ligante

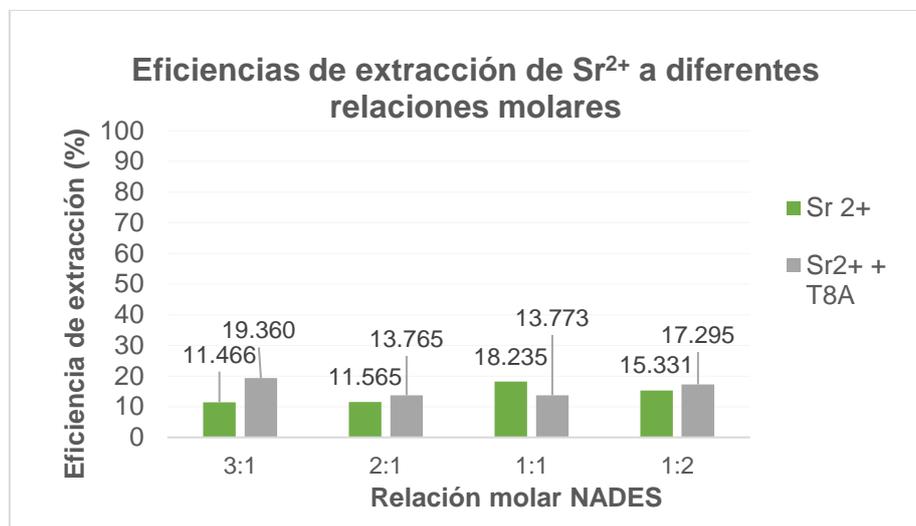
En la gráfica 4 se observa que el Cu^{2+} presenta bajos niveles de extracción para todos los experimentos. La mayor eficiencia obtenida es de 4.7% y se presenta en la relación 2:1, sin embargo, con la presencia del ligante esta extracción disminuye. Esto demuestra que para este elemento la adición de un ligante no contribuye a aumentar la eficiencia de extracción.



Gráfica 5. Comparación de las eficiencias de extracción de Zn^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ a diferentes relaciones molares en presencia y ausencia de T_8A como ligante

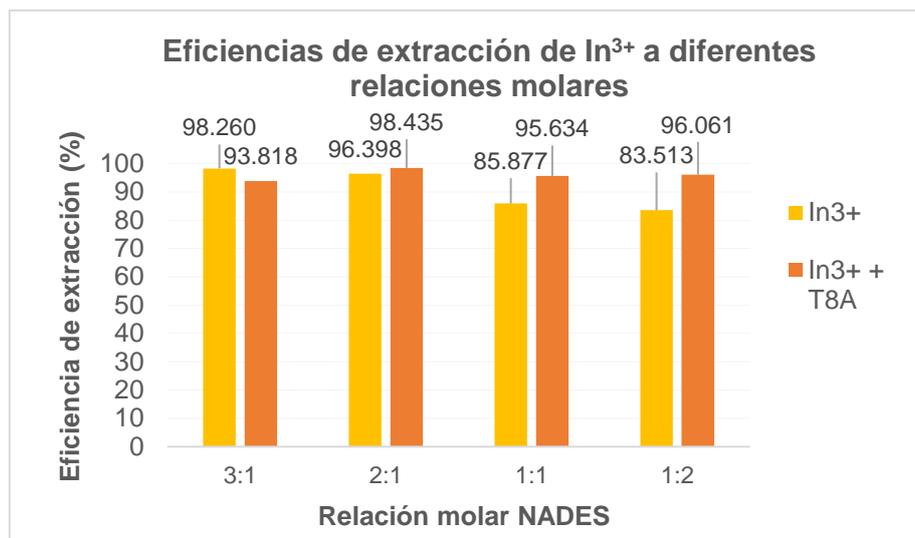
En la gráfica 5, se observa que para el Zn^{2+} la adición de un ligante tiene un efecto negativo en las eficiencias de extracción, ya que la presencia de

trioctilamina afecta los porcentajes de extracción, y los mayores resultados de cada relación molar se obtienen en ausencia del ligante, con excepción de la relación 1:1. Para esta relación molar el comportamiento del NADES en presencia y ausencia de ligante está dentro del error del análisis ICP-OES.



Gráfica 6. Comparación de las eficiencias de extracción de Sr²⁺ con el NADES C₈OOH:C₁₀OOH a diferentes relaciones molares en presencia y ausencia de T₈A como ligante

Referente al Sr²⁺, en la gráfica 6 se observa que el mayor porcentaje de extracción es de 19% y se obtiene en presencia de ligante para la relación 3:1. Para la relación molar de 2:1 la presencia de ligante no tiene influencia significativa. Esto debido a que la diferencia entre ambas extracciones se encuentra dentro del error del 2%. De igual manera, para la relación 1:2 la presencia de ligante no influye de manera significativa por el motivo anteriormente explicado. Referente a la relación 1:1 se observa que la presencia del ligante no contribuye a la extracción.



Gráfica 7. Comparación de las eficiencias de extracción de In^{3+} con el NADES $C_8OOH:C_{10}OOH$ a diferentes relaciones molares en presencia y ausencia de T_8A como ligante

Para In^{3+} , en la gráfica 7 se observa que con la presencia de trioctilamina existen aumentos, disminuciones y comportamientos similares en los porcentajes de extracción respecto a los resultados de los experimentos sin ligante. Las relaciones molares que presentan un aumento en las eficiencias de extracción son 1:1, y 1:2, con eficiencias entre 10% y 13% superiores a las obtenidas en extracciones sin trioctilamina. La extracción con eficiencias similares es la relación molar de 2:1 debido a que la diferencia de extracción es de aproximadamente 2%, y esta se encuentra dentro del error de la técnica de análisis ICP-OES. La relación molar que muestra una disminución de aproximadamente el 5% respecto a la extracción con trioctilamina es la relación molar 3:1

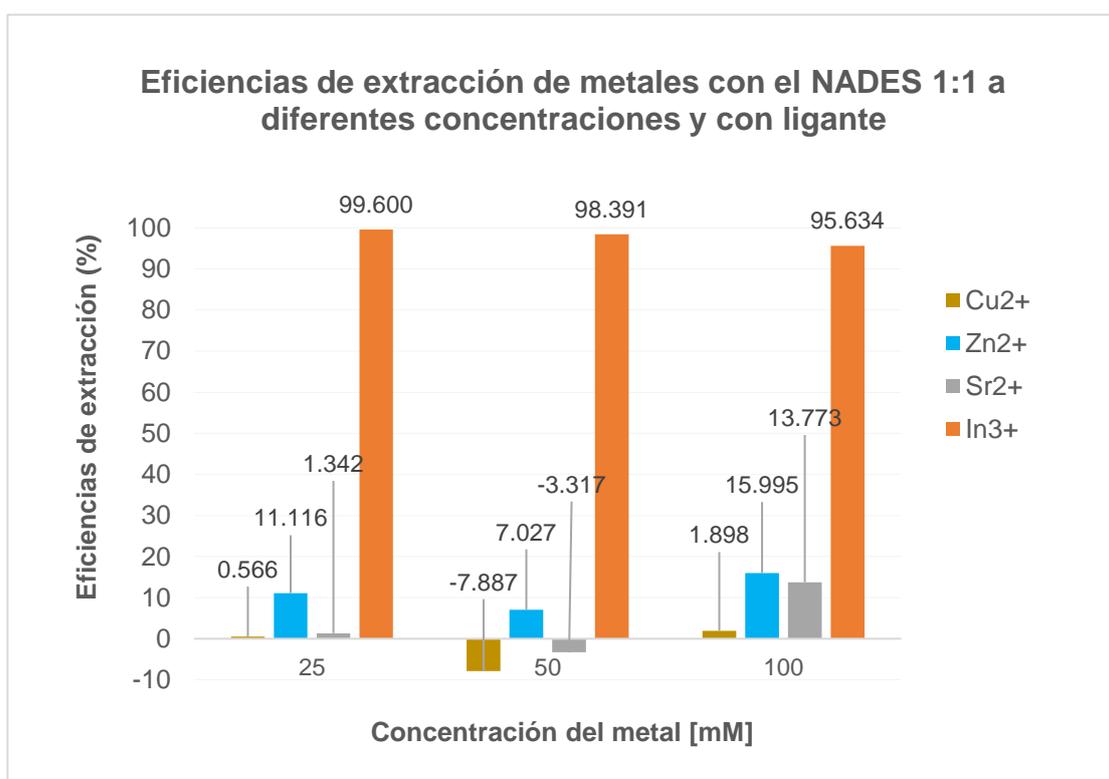
De manera general, cada uno de estos cuatro elementos presenta diferentes interacciones con el ligante, por lo que no es posible identificar tendencias claras de su comportamiento. Esto se observa principalmente para Sr^{2+} e In^{3+} donde la presencia de un ligante disminuye, incrementa o no afecta las eficiencias de extracción sin ninguna relación visible, mientras que para Zn^{2+} su tendencia decreciente se rompe con la relación 1:1, ya que en esa relación molar la eficiencia aumenta.

Una explicación para estos resultados es que cuando se realiza la coordinación del ion con el ligante y con el disolvente es posible que los complejos formados

se vean afectados por la existencia del impedimento estérico. Sin embargo, la presencia o grado de afectación por este impedimento dependerá del acomodo dimensional que presenten las moléculas.

6.4.3 Variación de la concentración de los metales en presencia de un ligante

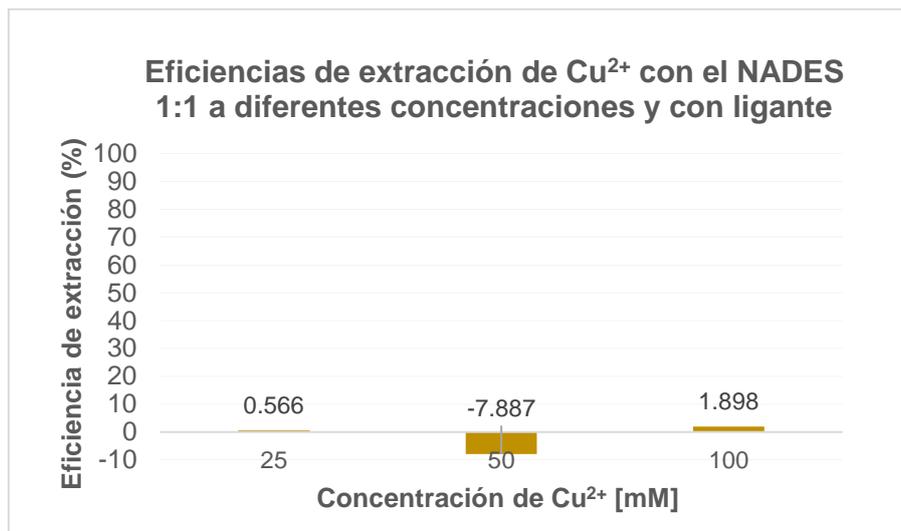
Los experimentos realizados para evaluar el efecto de la concentración de los metales en la fase acuosa se llevaron a cabo con el NADES $C_8OOH:C_{10}OOH$ en una relación molar de 1:1. La concentración del ligante se mantuvo constante a 200mM y los resultados de estos experimentos se encuentran en la gráfica 8.



Gráfica 8. Eficiencias de extracción de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+} con el NADES $C_8OOH:C_{10}OOH$ 1:1 a diferentes concentraciones de los metales y con T_8A como ligante

Para estos experimentos se observa que el elemento con mayor eficiencia de extracción en todas las concentraciones es el In^{3+} . Este elemento presenta porcentajes de extracción iguales o superiores al 95%, mientras que los elementos restantes presentan eficiencias de extracción en un rango de 0 y 15.9%.

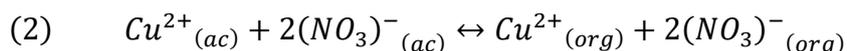
De acuerdo con la gráfica 8, la concentración si influye en las eficiencias de extracción, no obstante, cada elemento presenta variaciones específicas. Como una primera aproximación, estas variaciones pueden explicarse mediante los equilibrios liquido-liquido de cada metal y la presencia del efecto de Van't Hoff – LeChatelier. Para describir esto, a continuación, se muestra una gráfica para cada metal además de la ecuación de equilibrio liquido-liquido correspondiente a su extracción.



Gráfica 9. Eficiencias de extracción de Cu²⁺ con el NADES C₈OOH:C₁₀OOH 1:1 a diferentes concentraciones y con T₈A como ligante

Para Cu²⁺ se observa que al variar la concentración las eficiencias obtenidas fueron mínimas o nulas. Dentro de estos resultados, la mayor eficiencia obtenida es de 1.8% con la concentración de 100 mM, mientras que la menor eficiencia es negativa y se obtuvo con la concentración de 50 mM. Este valor negativo se interpreta como cero por una anomalía en el plasma del ICP-OES.

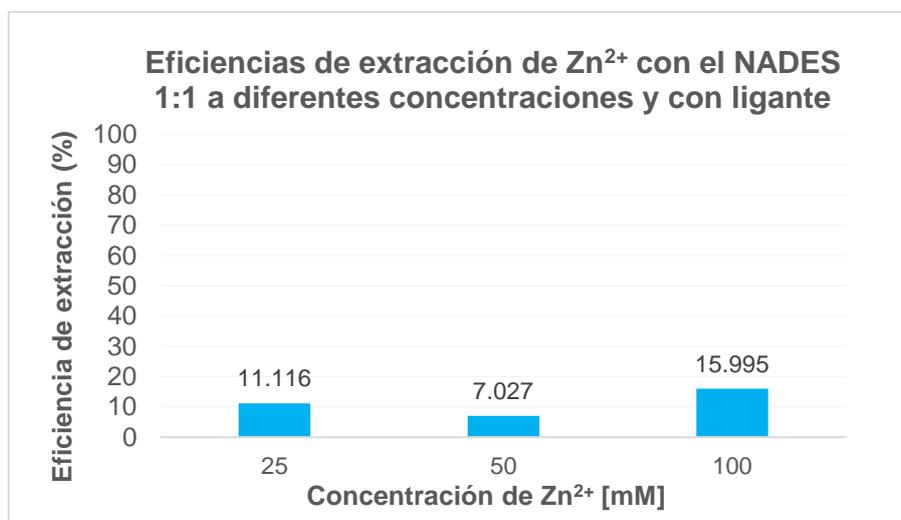
El equilibrio liquido-liquido presente para Cu²⁺ se puede representar mediante la ecuación 2.



Como se describe en esta ecuación, la fase acuosa y la fase orgánica presentan iones Cu²⁺ y (NO₃)⁻. La cantidad de iones en la primera fase es resultado de la concentración de la disolución, mientras que la cantidad de iones de la segunda depende de cuantos de estos se transfieren al realizarse la extracción liquido-liquido.

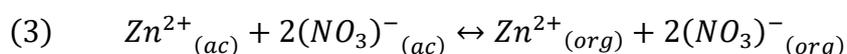
En estos experimentos, cuando se varía la concentración del metal, se incrementa la cantidad de iones en la fase acuosa, y el efecto esperado es un aumento de los porcentajes de extracción debido al efecto de Van't Hoff – LeChatelier. Sin embargo, debido a que con el cambio de concentración de 25 mM a 100 mM el porcentaje de extracción obtenido sigue siendo mínimo o nulo, y que no existe una tendencia en los resultados (por el decaimiento en la eficiencia de extracción para la concentración de 50 mM) se observa que para el Cu^{2+} este efecto no está presente.

Una explicación para esto es que debido a que las eficiencias de extracción de Cu^{2+} son mínimas o nulas el efecto de Van't Hoff – LeChatelier no puede contribuir al aumento de la eficiencia. Esto a razón de que este efecto necesita que la extracción ocurra (es decir, que existan eficiencias de extracción) ya que los valores obtenidos son un reflejo de la existencia de interacciones entre el metal y el NADES, y sin esta interacción no es posible aumentar la eficiencia mediante este efecto.



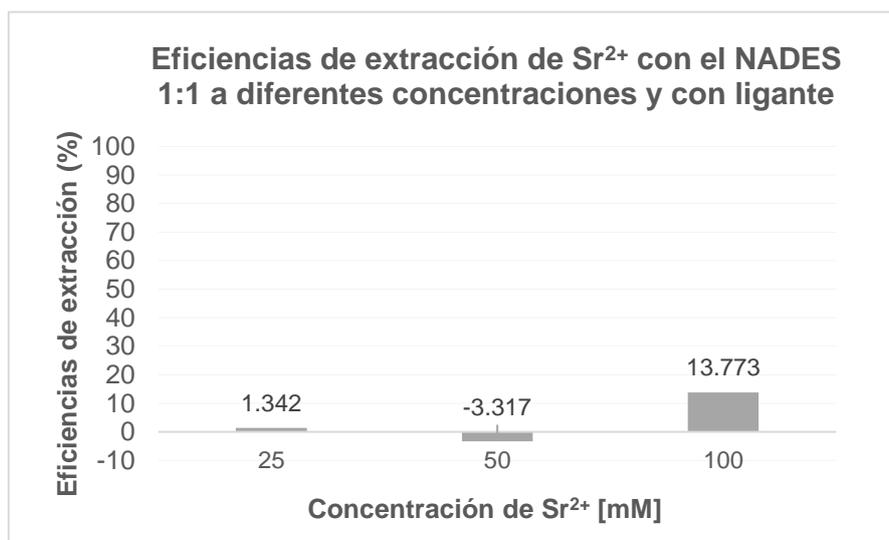
Gráfica 10. Eficiencias de extracción de Zn^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones y con T_8A como ligante

Referente a Zn^{2+} , se observa que las eficiencias de extracción se encuentran dentro de un rango de 7 y 15%, y que el equilibrio liquido-liquido de este metal es el correspondiente a la ecuación 3.



Como se observa en esta ecuación, este elemento presenta la misma cantidad de moléculas que la ecuación 1 (una del metal y dos de $(\text{NO}_3)^-$ en cada fase), por lo que, al realizar las extracciones existe un equilibrio similar al elemento anterior.

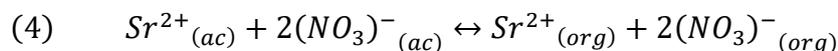
Concerniente a las extracciones, Zn^{2+} presenta la misma tendencia que Cu^{2+} (una disminución para la concentración de 50 mM y un incremento para la concentración de 100 mM), sin embargo, a diferencia de este metal, las extracciones de Zn^{2+} si fueron posibles y muestran la existencia del efecto de Van't Hoff – LeChatelier. Este efecto puede observarse en el aumento de la eficiencia de extracción al modificar la concentración de 25 mM a 100 mM, y esto, en concordancia con la explicación anterior, muestra que, aunque el valor de las eficiencias es bajo y representan interacciones de baja magnitud, son suficientes para que la existencia del efecto de Van't Hoff – LeChatelier logre un ligero aumento en las eficiencias de extracción.



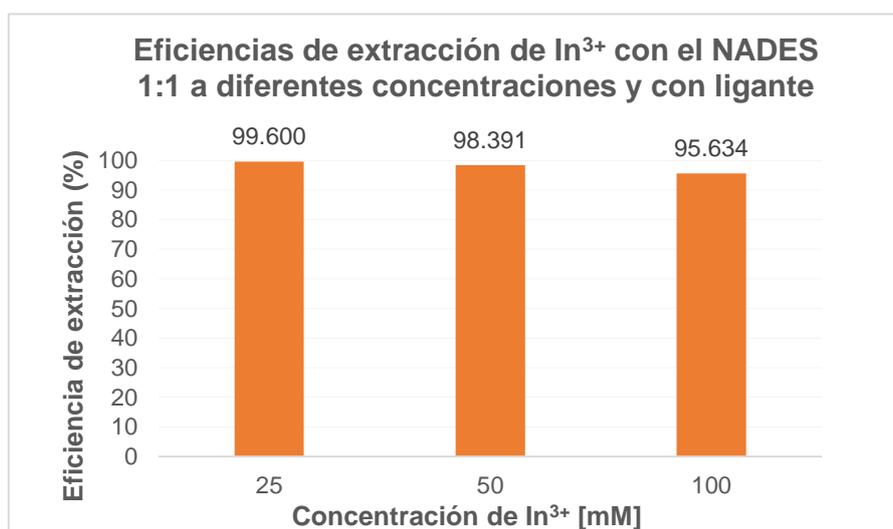
Gráfica 11. Eficiencias de extracción de Sr^{2+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones y con T_8A como ligante

Para Sr^{2+} , en la gráfica 11 se puede observar que solamente existe una extracción, y esta ocurre cuando la concentración del metal en disolución es de 100 mM. Para las demás concentraciones las extracciones se interpretan como cero. Esto debido a que las eficiencias de extracción se encuentran dentro del error del análisis ICP-OES o tienen valores negativos.

El equilibrio liquido-liquido presente para este elemento es el correspondiente a la ecuación 4.

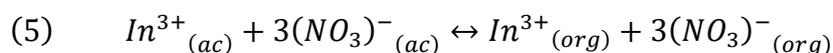


Como se observa, este elemento al igual que Cu^{2+} y Zn^{2+} es divalente, por lo cual contiene dos moléculas de $(NO_3)^-$ por cada catión metálico. Sin embargo, a diferencia de estos elementos, Sr^{2+} sufre un incremento abrupto en las extracciones al cambiar la concentración de 25 mM a 100 mM o de 50 a 100 mM, Este incremento que va de cero a 13.7% también indica la ligera presencia del efecto de Van't Hoff – LeChatelier. Una explicación para la existencia de este efecto es que al aumentar la concentración se fuerza la interacción entre el NADES y el metal y el efecto ya puede existir.



Gráfica 12. Eficiencias de extracción de In^{3+} con el NADES $C_8OOH:C_{10}OOH$ 1:1 a diferentes concentraciones y con T_8A como ligante

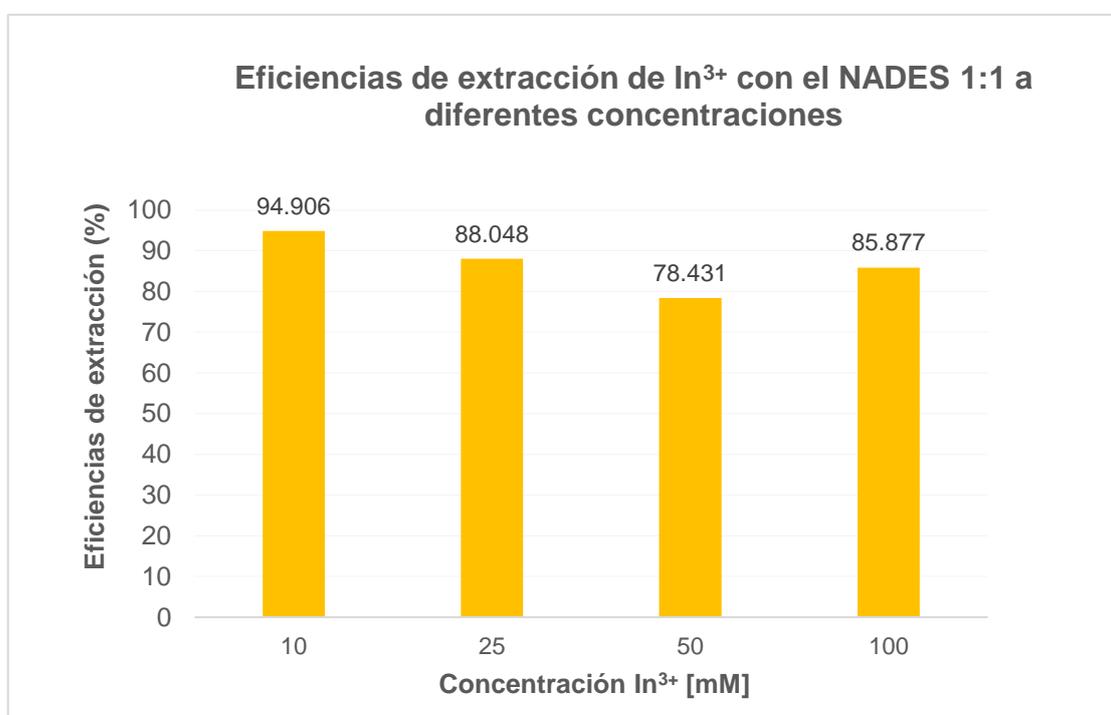
Referente a In^{3+} , es posible reconocer que, de todos los resultados, los de este metal son los que presentan mayores diferencias. Una de estas diferencias puede identificarse desde el estudio de su equilibrio liquido-liquido (expresado en la ecuación 5), donde se observa que, a comparación de los demás metales, el In^{3+} es el único elemento trivalente.



Adicionalmente, a diferencia de los demás metales, se observa que In^{3+} presentan valores con un mínimo de 95.6% (que son los más altos de los cuatro metales estudiados) y que el efecto de Van't Hoff – LeChatelier no está presente. Esto debido a que las eficiencias muestran la tendencia de que a mayor concentración existe una eficiencia ligeramente más baja, la cual se puede explicar por una saturación del NADES.

6.4.4 Variación de la concentración para extracciones de In^{3+}

Para el estudio de la extracción de In^{3+} en más en detalle se adicionó la concentración de 10mM y se realizaron las extracciones en ausencia de un ligante. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 13.



Gráfica 13. Eficiencias de extracción de In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 a diferentes concentraciones en ausencia de ligante

Para las extracciones de In^{3+} en ausencia de ligante, se observa que los porcentajes de extracción son iguales o mayores a 78%. La mayor eficiencia se obtuvo con la concentración de 10 mM con un valor de 94%, mientras que la menor eficiencia se obtuvo con la concentración de 50 mM con un valor de 78%

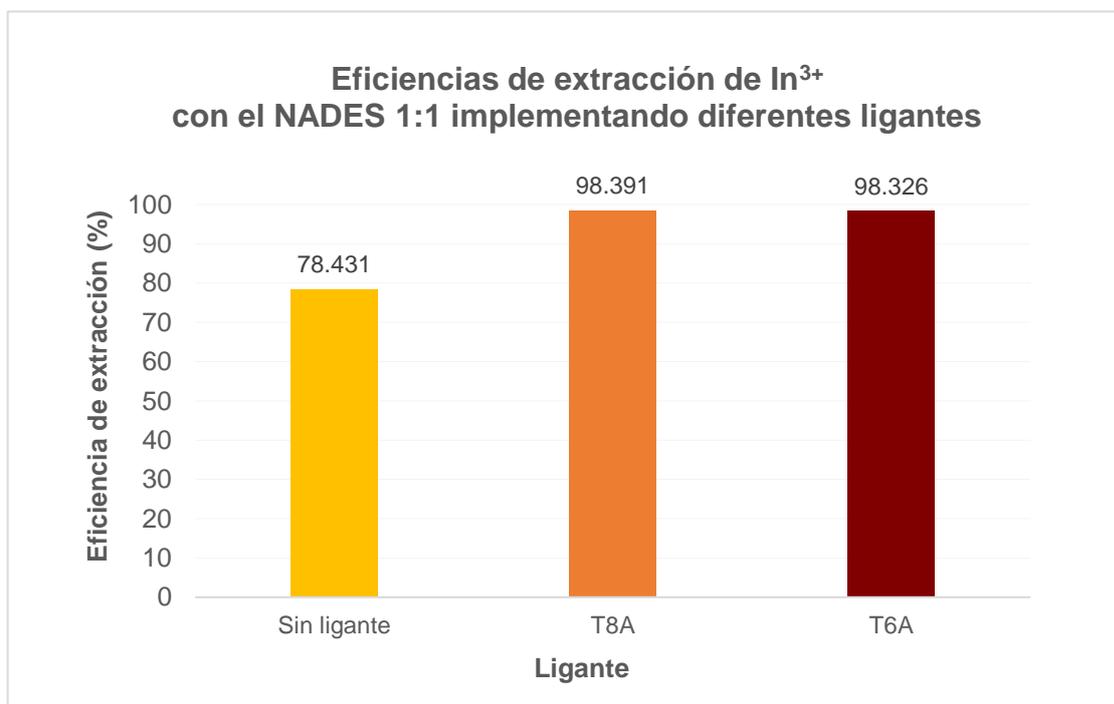
Estos resultados, en comparación con los obtenidos en presencia de ligante, muestran una disminución de aproximadamente un 20% en su magnitud y no

presentan una tendencia de disminución gradual para todos los experimentos. Esto debido a que, al incrementarse la concentración para 10 mM, 25 mM y 50 mM, las eficiencias disminuyen. Sin embargo, cuando la concentración del metal aumenta a 100 mM la eficiencia de extracción presenta un incremento alrededor del 7%.

En general, este comportamiento puede explicarse de la misma manera que las extracciones en presencia con trioctilamina (por una saturación del NADES), no obstante, el incremento con la concentración de 100 mM es una anomalía que se sugiere estudiar en estudios posteriores, utilizando mayores concentraciones.

6.4.5 Variación de ligantes para extracciones de In^{3+}

Los experimentos realizados para evaluar el efecto de diferentes ligantes en el In^{3+} se llevaron a cabo con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ en una relación molar de 1:1. La concentración de este elemento fue de 50 mM, y los ligantes utilizados fueron trihexilamina y trioctilamina en una concentración de 200 mM. Los resultados se muestran en la gráfica 14.



Gráfica 14. Eficiencias de extracción de In^{3+} con el NADES $\text{C}_8\text{OOH}:\text{C}_{10}\text{OOH}$ 1:1 con diferentes ligantes

Para este elemento se observa que la menor eficiencia de extracción se obtuvo en el experimento sin ligante, con un valor de 78%, mientras que el máximo porcentaje de extracción fue de 98% y se obtuvo para ambos ligantes con una diferencia menor al 1%.

Esta similitud puede explicarse mediante la estructura de ambas sustancias. La trioctilamina y la trihexilamina se conforman de tres cadenas alifáticas. Estas cadenas presentan una diferencia de dos carbonos en cada una, sin embargo, la molécula presenta en ambos casos un grupo amino. La presencia de este grupo funcional tanto en la trioctilamina como en la trihexilamina explica la similitud en los porcentajes de extracción obtenidos. Esto debido a que la coordinación del ion metálico se lleva a cabo mediante el par libre de electrones de este grupo funcional.

Con base en lo anterior es que para In^{3+} se observa que cuando el grupo funcional de un ligante contribuye de la misma manera a la coordinación y no cambia, el In^{3+} no presenta afinidad alguna hacia alguno de ellos. Además, ante los resultados obtenidos también se deduce que el impedimento estérico de la trioctilamina (ligeramente mayor al de trihexilamina por la longitud de sus cadenas) no juega un papel considerable en la eficiencia de extracción del In^{3+} .

7. Conclusiones

En este trabajo se llevó a cabo el diseño y desarrollo de diferentes disolventes eutécticos profundos naturales (NADES) basados en ácidos carboxílicos para la remoción de metales desde fases acuosas mediante extracciones líquido-líquido.

Los disolventes obtenidos que cumplen con el criterio de ser líquido a temperatura ambiente son cuatro y son los NADES basados en C_8OOH y $C_{10}OOH$ en las relaciones molares 3:1, 2:1, 1:1 y 1:2. Adicionalmente, se demostró que estos disolventes se pueden obtener sin calentamiento y con agitación, lo cual resulta no solamente en un ahorro de energía, sino también en una simplificación de su síntesis y los subsecuentes costos de producción.

De los cuatro elementos de trabajo (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} e In^{3+}) se resume lo siguiente: no fue posible realizar las extracciones de Cu^{2+} con estos NADES, debido a sus eficiencias de cero. Los metales Zn^{2+} y Sr^{2+} pueden ser extraídos con estos disolventes, pero con una baja eficiencia. Para Zn^{2+} la presencia de impedimento estérico afecta su extracción, aunque esta también puede incrementarse mediante el efecto de Van't Hoff – LeChatelier. Para las extracciones de Sr^{2+} la eficiencia no tiene una correlación directa con el impedimento estérico. No obstante, al igual que Zn^{2+} , su extracción también puede incrementarse por el efecto Van't Hoff – LeChatelier cuando se utilizan concentraciones mayores. En el caso de In^{3+} , este elemento si puede ser extraído con eficiencias de hasta 99.6% mediante los NADES diseñados y sintetizados en este trabajo de investigación. Además, el impedimento estérico modifica las extracciones sin tendencia alguna y este elemento presenta efectos de saturación al modificar su concentración en la fase acuosa.

De manera general, se concluye que los NADES obtenidos tienen una gran afinidad al In^{3+} , y presentan eficiencias iguales o mayores al 78%, dependiendo de las condiciones de extracción. Los NADES con mejor desempeño para la extracción de este metal son el $C_8OOH:C_{10}OOH$ 3:1 o 2:1. Esto debido a que sus eficiencias de extracción son de 98% y 96% respectivamente. No se sugiere el uso de un ligante con estos disolventes debido a que con su adición la eficiencia obtenida para la relación 3:1 disminuye a 93%, y aunque para la relación molar 2:1 aumenta a 98%, desde una perspectiva económica-ambiental este

incremento no compensa los costos asociados a trabajar con una sustancia no biodegradable.

Los NADES diseñados en este trabajo de investigación pueden ser utilizados para la extracción de In^{3+} con altas eficiencias, no obstante, se sugieren estudios adicionales para comprender con mayor detalle la extracción de este metal y para investigar su implementación en aplicaciones industriales. Dentro de estos estudios se sugiere una perspectiva económica debido a que parámetros como la relación molar, la concentración y el uso de ligante determinarán el punto de eficiencia máximo, y en ocasiones este no concuerda con el punto de equilibrio económico.

8. Bibliografía

- [1] M. de los Á. Fernández, J. Boiteux, M. Espino, F. J. V. Gomez, and M. F. Silva, "Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments," *Anal Chim Acta*, vol. 1038, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.07.059.
- [2] S. C. Cunha and J. O. Fernandes, "Extraction techniques with deep eutectic solvents," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 105, pp. 225–239, 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.05.001.
- [3] M. Valcárcel and A. Gómez, *Técnicas analíticas de separación*, Primera ed. Barcelona: Reverté, 1988.
- [4] A. Guarnizo and P. Martínez, *Experimentos de química orgánica con enfoque en ciencias de la vida*, Primera ed. Quindío: Elizcom.
- [5] M. Canosa, "Desarrollo de metodología analítica para la determinación de triclosan y parabenos, aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales," Tesis de doctorado, Universidad de Santiago de Compostela.
- [6] J. Płotka-Wasyłka, M. Rutkowska, K. Owczarek, M. Tobiszewski, and J. Namieśnik, "Extraction with environmentally friendly solvents," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 91, pp. 12–25, 2017, doi: 10.1016/j.trac.2017.03.006.
- [7] S. Bao, Y. Tang, Y. Zhang, and L. Liang, "Recovery and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions by Solvent-Impregnated Resins," *Chem Eng Technol*, vol. 39, no. 8, pp. 1377–1392, 2016, doi: 10.1002/ceat.201500324.
- [8] L. N. Velikanova, V. v. Semchenko, and V. Y. Khentov, "Kinetic regularities of recovery of metals from raw materials of industrial origin," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 84, no. 9, pp. 1470–1475, 2011, doi: 10.1134/S1070427211090023.
- [9] T. R. Sekharan, O. Katari, S. N. Ruhina, D. M. Pawde, A. Goswami, R. P. Chandira and T. Shunmugaperumal, "Neoteric solvents for the pharmaceutical industry: an update," *Drug Discov Today*, vol. 26, no. 7, pp. 1702–1711, 2021, doi: 10.1016/j.drudis.2021.03.005.
- [10] S. Perez-Vega, E. Ortega-Rivas, I. Salmeron-Ochoa, and P. N. Sharratt, "A system view of solvent selection in the pharmaceutical industry: Towards a sustainable choice," *Environ Dev Sustain*, vol. 15, no. 1, pp. 1–21, 2013, doi: 10.1007/s10668-012-9365-5.
- [11] Y. Lin H. Lin, K. Chen, T. Cai, Z. Liu, Y. Wang and K. Chhuond, "Research progress on wastewater treatment methods and technologies in paper industry," *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 358, no. 2, 2019, doi: 10.1088/1755-1315/358/2/022042.
- [12] L. Rodríguez-Tapia, M. Pedro-Aburto, J. A. Morales-Novelo, and D. A. Revollo-Fernández, "Water Technology in the Paper Industry in the Valley

- of Mexican Basin,” *Water Conservation Science and Engineering*, vol. 5, no. 1–2, pp. 31–39, 2020, doi: 10.1007/s41101-020-00082-w.
- [13] E. Henley and J. D. Seader, *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*, Primera ed. Ciudad de México: Reverté, 2000.
- [14] A. Martínez, J. Villaseñor, and J. Lobato, *Termodinámica básica para ingenieros. Bases de termodinámica aplicada*, Primera ed. Castilla: Universidad de Castilla - La Mancha, 2004.
- [15] M. Tobiszewski, M. Marć, A. Gałuszka, and J. Namieśnik, “Green chemistry metrics with special reference to green analytical chemistry,” *Molecules*, vol. 20, no. 6, pp. 10928–10946, 2015, doi: 10.3390/molecules200610928.
- [16] R. Ramos, R. Sepulveda, and F. Villalobos, *El agua en el medio ambiente, muestreo y análisis*, Primera ed. Mexicali: Plaza y Valdes, 2003.
- [17] N. P. Pájaro C. and J. T. Olivero V., “Química verde: un nuevo reto,” *Ciencia e ingeniería neogranadina*, vol. 21, no. 2, pp. 169–182, 2011.
- [18] J. Lenardão, M. J. Dabdoub, A. C. Ferreira Batista, C. Da, and C. Silveira, “‘GREEN CHEMISTRY’-OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE E SUA INSERÇÃO NAS ATIVIDADES DE ENSINO E PESQUISA,” 2003.
- [19] N. Winterton, “The green solvent: a critical perspective,” *Clean Technol Environ Policy*, vol. 23, no. 9, pp. 2499–2522, 2021, doi: 10.1007/s10098-021-02188-8.
- [20] Y. Dai, J. van Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, “Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology,” *Anal Chim Acta*, vol. 766, pp. 61–68, 2013, doi: 10.1016/j.aca.2012.12.019.
- [21] F. Zhou, Z. Hearne, and C. J. Li, “Water—the greenest solvent overall,” *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 18, pp. 118–123, 2019, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.05.004.
- [22] Y. Nagasawa *et al.*, “Organic solvent use in research institutions in Japan,” *Ind Health*, vol. 49, no. 4, pp. 421–426, 2011, doi: 10.2486/indhealth.MS1232.
- [23] J. T. S. Lum, Y. N. Chan, and K. S. Y. Leung, “Current applications and future perspectives on elemental analysis of non-invasive samples for human biomonitoring,” *Talanta*, vol. 234, no. March, p. 122683, 2021, doi: 10.1016/j.talanta.2021.122683.
- [24] M. D. Luque de Castro and F. Priego-Capote, “Soxhlet extraction: Past and present panacea,” *J Chromatogr A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2383–2389, 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2009.11.027.
- [25] J. Costa, S. Cervera, F. Cunill, S. Esplugas, C. Mons, and J. Mata, *Curso de ingeniería química, introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte*, Primera ed. Barcelona: Reverté, 1991.

- [26] J. Otero, "Desarrollo de nuevos métodos de extracción en fase sólida para la preconcentración de metales traza en el agua de mar: Evaluación de un soporte de C-18 y de polímeros de impronta iónica, aplicación de estudio de la ría de Arousa," Tesis de doctorado, Universidad de Santiago de Compostela.
- [27] C. Yin and G. Liu, "Optimization of solvent and extractive distillation sequence considering its integration with reactor," *Processes*, vol. 9, no. 3, 2021, doi: 10.3390/pr9030565.
- [28] M. Regel-Rosocka and F. J. Alguacil, "Recent trends in metals extraction," *Revista de Metalurgia*, vol. 49, no. 4, pp. 292–316, 2013, doi: 10.3989/revmetalm.1344.
- [29] J. Sherman, B. Chin, P. Huibers, R. García-valls, T. Alan, and T. Hatton, "Solvent Replacement for Green Processing," *Environ Health Perspect*, vol. 106, pp. 253–271, 1998.
- [30] J. Silos, *Manual de lucha contra la contaminación por hidrocarburos*, Primera ed. Andalucía: Servicio publicaciones UCA, 2008.
- [31] E. Primo, *Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria*, Cuarta ed. Barcelona: Reverté, 1994.
- [32] M. Orellana, *Instalación de estructuras de madera MAM50108*, Primera ed. Málaga: IC Editorial, 2011.
- [33] T. Welton, "Solvents and sustainable chemistry," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 471, no. 2183, 2015, doi: 10.1098/rspa.2015.0502.
- [34] C. Arias, E. Arriaga, H. Barrera, F. Bolívar, P. Bosch, J. Espinosa, E. Galindo, A. Galvez, A. Gracia, L. Herrera, A. Larqué, A. López, A. Noyola, R. Ortega, O. Ramírez and S. Revah, *Biotecnología moderna para el desarrollo de México en el siglo XXI, retos y oportunidades*, Segunda ed. Ciudad de México: Fondo de cultura económica, 2002.
- [35] C. de Prada, *Hogar sin tóxicos*, Primera ed. Madrid: Ediciones i, 2013.
- [36] L. de Garrido, *Manual de arquitectura ecológica avanzada*. 2021.
- [37] D. Araiza, "Procedimiento de operación para el manejo de disolventes," Ciudad de México, 2020. [Online]. Available: https://www.iquimica.unam.mx/images/iqseguro/006_Manejo_de_disolventes.pdf
- [38] M. Muñoz and M. de la Cuesta, *Dimensión medioambiental de la RSC*, Primera ed. La Coruña: Netbiblio, 2010.
- [39] A. Mercado and M. de L. Blanco, "Las normas oficiales mexicanas ecológicas para la industria mexicana: alcances, exigencia y requerimientos de reforma," *Gestión y Política Pública*, vol. XII, pp. 93–128, 2003.
- [40] S. Sistema Integral de Normalización y Evaluación de la Conformidad, "Detalle de la norma NOM-123-SEMARNAT-1998 Información principal,"

1998.
<https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=MnBqWmU4bHFWM05tREtTUUNWSXBIUT09> (accessed Apr. 11, 2022).
- [41] S. Sistema Integral de Normalización y Evaluación de la Conformidad, “Detalle de la norma NOM-121-SEMARNAT-1997 Información principal,” 1998.
<https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=VjFwTi84NHByT1BJMTVvRGILQUxqZz09> (accessed Apr. 11, 2022).
- [42] J. Sanchez, R. Gonzáles, C. Gonzalez, R. Morales, L. Pineda, and I. Semadeni, *Manejo de residuos industriales*, Primera ed. Aguascalientes: Universidad Autónoma de Aguascalientes, 2003.
- [43] J. Paredes and J. Millán, *Riesgos químicos: Condiciones de salud por exposición a sustancias químicas*, Primera ed. Bogotá: Ediciones de la U, 2019.
- [44] G. Instituto Mexicano del Petróleo, “El Manejo De Sustancias,” Ciudad de México, p. 31, Jun. 2016.
- [45] S. Sistema Integral de Normalización y Evaluación de la Conformidad, “Detalle de la norma NOM-005-STPS-1998 Información principal,” 1999.
<https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=MDBaL3hOVzI1RFpUTXFyUVMyczXUT09> (accessed Apr. 11, 2022).
- [46] S. Sistema Integral de Normalización y Evaluación de la Conformidad, “Detalle de la norma NOM-018-STPS-2000 Información principal,” 2000.
<https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=bTFiQjhsdmV6amNjWTFyNnlxQWxKQT09> (accessed Apr. 11, 2022).
- [47] C. H. Torres, M. E. Varona, A. Lancheros, R. I. Patiño, and H. Groot, “DNA damage assessment and biological monitoring of occupational exposure to organic solvents, 2006,” *Biomedica*, vol. 28, no. 1, pp. 126–138, 2008, doi: 10.7705/biomedica.v28i1.115.
- [48] D. R. Joshi and N. Adhikari, “An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity,” *J Pharm Res Int*, vol. 28, no. 3, pp. 1–18, 2019, doi: 10.9734/jpri/2019/v28i330203.
- [49] S. Keer, D. McLean, B. Glass, and J. Douwes, “Effects of personal protective equipment use and good workplace hygiene on symptoms of neurotoxicity in solvent-exposed vehicle spray painters,” *Ann Work Expo Health*, vol. 62, no. 3, pp. 307–320, 2018, doi: 10.1093/annweh/wxx100.
- [50] K. Bluemlein, M. Elend, T. Meijster, A. Margary, R. Tibaldani, S. Hanhn and S. Hesse, “Solvent Transfer—Efficiency of Risk Management Measures,” *The chartered society for worker health protection*, vol. 62, pp. 112–123, 2018.

- [51] W. Environment, S. Environment, and R. Classification, "Types of Organic to Reproducibility Solvents Conditions used in Workplaces with Special," pp. 223–233, 1998.
- [52] M. Mancera, M. Mancera, R. Mancera, and J. Mancera, *Seguridad e higiene industrial. Gestión del riesgo*. 2012.
- [53] C. A. Juárez, G. Aguilar, J. Sandoval, A. Cabello, O. Trujillo, C. Marigal and C. Wesseling, "Neuropsychological effects among workers exposed to organic solvents," *Salud Publica Mex*, vol. 61, no. 5, pp. 670–677, 2019, doi: 10.21149/9800.
- [54] F. Henao, *Riesgos químicos*, Segunda ed. Bogotá: ECOE ediciones, 2015.
- [55] S. Sistema Integral de Normalización y Evaluación de la Conformidad, "Detalle de la norma NOM-047-SSA1-2011 Información principal," 2012. <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=RW0yQTBHQi9xLzk1dUpmdTBJSXpSZz09> (accessed Apr. 11, 2022).
- [56] S. Sistema Integral de Normalización y Evaluación de la Conformidad, "Detalle de la norma NOM-017-STPS-2008 Información principal," 2008. <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=dnQ5c3ptUGZkeEhNTEVvRXQwVi9uZz09> (accessed Apr. 11, 2022).
- [57] E. European Solvents Industry Group, "Solvent - One word , many solutions." ESIG, p. 7, 2019. [Online]. Available: <https://www.esig.org/wp-content/uploads/2018/03/Solvents-solution-square-V8-pages-web.pdf>
- [58] I. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, "La industria química," 2019. [Online]. Available: <http://revistas.bancomext.gob.mx/rce/magazines/67/5/RCE5.pdf>
- [59] R. Dupont, K. Ganesan, and L. Theodore, *Pollution prevention: sustainability, industrial ecology, and green engineering*, Segunda ed. CRC Press, 2017.
- [60] E. Dannenmaier and I. IH, "Environmental Security and Governance in the Americas," *Policy Papers, Forthcoming*, pp. 1–16, 2001.
- [61] D. A. Alonso, A. Baeza, R. Chinchilla, C. Gómez, G. Guillena, X. Marset, I. Pastor, D. Ramón, D. Ros and B. Saavedra, "Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica," *An. Quím*, vol. 114, no. 2, pp. 79–87, 2018.
- [62] Y. Gu and F. Jérôme, "Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 24, pp. 9550–9570, 2013, doi: 10.1039/C3CS60241A.
- [63] R. Chang and A. K. Goldsby, *Química*, Undécima e. Ciudad de México: Mc Graw Hill Education, 2013.
- [64] T. Moeller, *Química inorgánica*, Primera ed. Barcelona: Editorial reverté, 1994.

- [65] L. Lafuente, M. I. Burguete, and B. Altava, *Introducción a la química orgánica*, Cuarta ed. Castellan de la plana: Litografía Castellam, 1997.
- [66] C. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, Tercera ed. Barcelona: Editorial reverté, 1995.
- [67] V. Melo and Ó. Cuamatzi, *Bioquímica de los procesos metabólicos*, Primera ed. Ciudad de México: Editorial reverté, 2006.
- [68] L. Wade, *Química orgánica*, Séptima ed. Ciudad de México: Pearson educación, 2011.
- [69] L. García and M. Molinero, *Formulación magistral*, Primera ed. Madrid: Ediciones paraninfo, 2014.
- [70] F. Gonzalez, *Nomenclatura de química orgánica*, Segunda ed. Murcia: Universidad de Murcia, 1991.
- [71] L. Masschelein, *Los solventes*, Primera ed. Chile: Centro nacional de conservación y restauración, 2004.
- [72] F. Trujillo, *Hidrocarburos manejo seguro*, Cuarta ed. Bogota: ECOE, 2010.
- [73] A. M. Campos, C. Bacca, and D. Gallo, *Química orgánica: ejercicios de aplicación*. 2011.
- [74] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications," *Chem Rev*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [75] G. Li and K. H. Row, "Utilization of deep eutectic solvents in dispersive liquid-liquid micro-extraction," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 120, p. 115651, 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.115651.
- [76] M. Q. Farooq, N. M. Abbasi, and J. L. Anderson, "Deep eutectic solvents in separations: Methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography," *J Chromatogr A*, vol. 1633, p. 461613, 2020, doi: 10.1016/j.chroma.2020.461613.
- [77] A. P. R. Santana, J. A. Mora-Vargas, T. G. S. Guimarães, C. D. B. Amaral, A. Oliveira, and M. H. Gonzalez, "Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods," *J Mol Liq*, vol. 293, pp. 17–20, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111452.
- [78] F. G. Calvo-Flores and C. Mingorance-Sánchez, "Deep Eutectic Solvents and Multicomponent Reactions: Two Convergent Items to Green Chemistry Strategies," *ChemistryOpen*, vol. 10, no. 8, pp. 815–829, 2021, doi: 10.1002/open.202100137.
- [79] N. H. C. S. Silva, E. S. Morais, C. S. R. Freire, M. G. Freire, and A. J. D. Silvestre, "Extraction of high value triterpenic acids from Eucalyptus globulus biomass using hydrophobic deep eutectic solvents," *Molecules*, vol. 25, no. 1, 2020, doi: 10.3390/molecules25010210.
- [80] P. Atkins and L. Jones, *Principios de química, los caminos del descubrimiento*, Tercera ed. Buenos aires: Medica panamericana, 2006.

- [81] D. Gutsche and D. Pasto, *Fundamentos de química orgánica*, Primera ed. Barcelona: Editorial reverté, 1975.
- [82] I. N. Levine, *Principios de fisicoquímica*, Sexta ed. Ciudad de México: Mc Graw Hill Education, 2014.
- [83] Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, D. C. Lankin, S. N. Chen, and G. F. Pauli, "Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives," *J Nat Prod*, vol. 81, no. 3, pp. 679–690, 2018, doi: 10.1021/acs.jnatprod.7b00945.
- [84] R. Craveiro, I. Aroso, V. Flammia, T. Carvalho, M. Viciosa, M. Dionisio, S. Barreiros, R. Reis, A. Duarte and A. Palva, "Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents," *J Mol Liq*, vol. 215, pp. 534–540, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.038.
- [85] M. Yizhak, *Deep Eutectic Solvents*. Springer Nature Switzerland, 2019.
- [86] K. Radošević, I. Čanak, M. Panić, K. Markov, M. Bubalo, J. Frece, V. Srček and I. Redovniković, "Antimicrobial, cytotoxic and antioxidative evaluation of natural deep eutectic solvents," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 14, pp. 14188–14196, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1669-z.
- [87] Y. Dai, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, "Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in carthamus tinctorius L.," *Anal Chem*, vol. 85, no. 13, pp. 6272–6278, 2013, doi: 10.1021/ac400432p.
- [88] N. Johansson, J. Krook, M. Eklund, and B. Berglund, "An integrated review of concepts and initiatives for mining the technosphere: Towards a new taxonomy," *J Clean Prod*, vol. 55, pp. 35–44, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.04.007.
- [89] V. Gunarathne, A. Rajapaksha, M. Vithanage, D. Alessi, R. Selvasembian, M. Naushad, S. You, P. Oleszczuk and Y. Ok, "Hydrometallurgical processes for heavy metals recovery from industrial sludges," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 52, no. 6, pp. 1022–1062, 2022, doi: 10.1080/10643389.2020.1847949.
- [90] S. Singh, L. B. Sukla, and S. K. Goyal, "Mine waste & circular economy," in *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 30, pp. 332–339. doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.616.
- [91] D. Sengupta, I. M. S. K. Ilankoon, K. Dean Kang, and M. Nan Chong, "Circular economy and household e-waste management in India: Integration of formal and informal sectors," *Minerals Engineering*, vol. 184. Elsevier Ltd, Jun. 30, 2022. doi: 10.1016/j.mineng.2022.107661.
- [92] L. Zhang and Z. Xu, "Towards minimization of secondary wastes: Element recycling to achieve future complete resource recycling of electronic wastes," *Waste Management*, vol. 96, pp. 175–180, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.07.026.

- [93] Nuffiel foundation, *Química avanzada Nuffiel*, Primera ed. Barcelona: Editorial reverté, 1974.
- [94] A. Garrido, J. Teijón, D. Blanco, C. Villaverde, C. Mendoza, and R. Jesus, *Fundamentos de bioquímica estructural*, Primera ed. Madrid: Editorial Tébar, 2006.
- [95] P. Hellin, M.-B. Lopez, M.-J. Jordan, and J. Laencina, "Fatty acids in Murciano-Granadina goats' milk," *Lait*, vol. 78, no. 3, pp. 363–369, 1998, doi: 10.1051/lait:1998336.
- [96] W. Beyer, *Manual de química orgánica*, Primera ed. Barcelona: Editorial reverté, 1987.
- [97] C. A. Francois, S. L. Connor, R. C. Wander, and W. E. Connor, "Acute effects of dietary fatty acids on the fatty acids of human milk," *American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 67, no. 2, pp. 301–308, 1998, doi: 10.1093/ajcn/67.2.301.
- [98] T. Hijawi, "Characterizing of oil quality and fatty acid profiles of old olive trees in Palestine," *J Oleo Sci*, vol. 70, no. 11, pp. 1585–1606, 2021, doi: 10.5650/jos.ess21066.
- [99] A. Mancini, E. Imperlini, E. Nigro, C. Montagnese, A. Daniele, S. Orrú and P. Buono, "Biological and nutritional properties of palm oil and palmitic acid: Effects on health," *Molecules*, vol. 20, no. 9, pp. 17339–17361, 2015, doi: 10.3390/molecules200917339.
- [100] A. G. Marangoni, S. M. Ghazani, S. Gammage, J. van Rosendaal, J. Music, and S. Charlebois, "Higher palmitic acid and dipalmitoyloleate levels are correlated to increased firmness in commercial butter," *Food Chem*, vol. 377, no. December 2021, p. 131991, 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.131991.
- [101] H. Rizqiati, Nurwantoro, and S. Mulyani, "The comparison of fatty acid and cholesterol profile on fresh and mozzarella cheese made by pampangan buffalo milk," *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 102, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1755-1315/102/1/012100.
- [102] N. Yasir, A. Khan, N. Akbar, M. Hassan, T. Ibrahim, M. Khamis, R. Siddiqui, N. Khan, P. Nancarrow, "Amine-Based Deep Eutectic Solvents for Alizarin Extraction from Aqueous Media," *Processes*, vol. 10, no. 4, Apr. 2022, doi: 10.3390/pr10040794.
- [103] N. Patsos, K. Lewis, F. Picchioni, and M. N. Kobrak, "Extraction of acids and bases from aqueous phase to a pseudoprotic ionic liquid," *Molecules*, vol. 24, no. 5, 2019, doi: 10.3390/molecules24050894.
- [104] A. Sigma, "Trihexylamine 96 102-86-3," 2022. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/183997> (accessed Oct. 19, 2022).
- [105] K. Wejman and M. Pilśniak-Rabiega, "The uptake of silver(I) from chloride solutions by amine extractants," *E3S Web of Conferences*, vol. 18, p. 01018, 2017, doi: 10.1051/e3sconf/20171801018.

- [106] H. Takara, U. Shigeru, and K. Toshiyasu, "The separation of silver, bismuth, cadmium, and zinc as their trioctylamine complexes by extraction chromatography," *Chemical society of japan*, vol. 46, pp. 3764–3767, 1973.
- [107] A. Sigma, "Trioctylamine 98 1116-76-3," Oct. 20, 2022. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/t81000> (accessed Oct. 19, 2022).
- [108] J. Wang, X. Wang, Z. Q. Niu, J. Wang, M. Zhang, and J. H. Li, "Copper nitrate-catalyzed α -bromination of aryl ketones with hydrobromic acid," *Synth Commun*, vol. 46, no. 2, pp. 165–168, 2016, doi: 10.1080/00397911.2015.1121546.
- [109] P. Laszlo and J. Vandormael, "Regioselective Nitration of Aromatic Hydrocarbons by Metallic Nitrates on the K10 Montmorillonite under Menke Conditions," *Chem Lett*, vol. 17, no. 11, pp. 1843–1846, 1988, doi: 10.1246/cl.1988.1843.
- [110] S. A. Barnett and N. R. Champness, "Structural diversity of building-blocks in coordination framework synthesis-combining $M(NO_3)_2$ junctions and bipyridyl ligands," *Coord Chem Rev*, vol. 246, no. 1–2, pp. 145–168, 2003, doi: 10.1016/S0010-8545(03)00121-8.
- [111] F. Zhou and C. Sun, "Nitrate-to-Ammonia Conversion on Ru/Ni Hydroxide Hybrid through Zinc-Nitrate Fuel Cell," *Small*, vol. 18, no. 21, pp. 1–8, 2022, doi: 10.1002/sml.202200436.
- [112] C. Munksgaard, "Strontium nitrate suppresses chemically-induced," pp. 98–100, 2000.
- [113] J. Yang, R. Li, X. Li, Y. Long, J. Zhou, and Y. Zhang, "Molten salt synthesis of SrFeO₃ nanocrystals," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 119, no. 1394, pp. 736–739, 2011, doi: 10.2109/jcersj2.119.736.
- [114] S. Fatemi, A. Jafarian-Dehkordi, V. Hajhashemi, A. Asilian-Mahabadi, and M. H. Nasr-Esfahani, "A comparison of the effect of certain inorganic salts on suppression acute skin irritation by human biometric assay: A randomized, double-blind clinical trial," *Journal of Research in Medical Sciences*, vol. 21, no. 7, pp. 1–6, 2016, doi: 10.4103/1735-1995.193174.
- [115] M. S. Tsai, C. L. Wang, and M. H. Hon, "The preparation of ITO films via a chemical solution deposition process," *Surf Coat Technol*, vol. 172, no. 1, pp. 95–101, 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00314-1.
- [116] J. L. Zurita, A. Jos, A. del Peso, M. Salguero, A. Cameán, M. López and G. Repetto, "Toxicological assessment of indium nitrate on aquatic organisms and investigation of the effects on the PLHC-1 fish cell line," *Science of the Total Environment*, vol. 387, no. 1–3, pp. 155–165, 2007, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.07.057.
- [117] N. Grinberg and S. Rodriguez, *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*, Tercera ed. Nueva York: Marcel Dekker, 2005. doi: 10.1201/9781315118024.

- [118] D. Beauchemin, *Sample introduction systems in ICP and ICPOES*, Primera ed. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [119] T. Brown, E. Lemay, B. Bursten, and J. Burdge, *La ciencia central*, Novena ed. Ciudad de México: Pearson educación, 2004.