



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAestrÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

DISOLVENTES EUTÉCTICOS NATURALES PARA LA EXTRACCIÓN DE INDIO
IMPLEMENTANDO EL EFECTO HOFMEISTER

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. ROCÍO AGUIRRE DOMÍNGUEZ

TUTOR PRINCIPAL:
CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Miquel Gimeno Seco
Secretario: Dr. Alberto Rosas Aburto
1 er. Vocal: Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen
2 do. Vocal: Dr. Martín Rivera Toledo
3 er. Vocal: Dra. Ana Elisa Silva Martínez

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Laboratorio 213, edificio E, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DR. CAMIEL H. C. JANSSEN

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado de Ingeniería y a la Facultad de Química por la formación académica brindada.

A mi asesor el Dr. Camiel H.C. Janssen por su asesoría y apoyo durante este trabajo de tesis.

A los miembros del H. Jurado conformado por el Dr. Miquel Gimeno Seco, el Dr. Alberto Rosas Aburto, el Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen, el Dr. Martín Rivera Toledo y la Dra. Ana Elisa Silva Martínez por sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo.

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

A la Dra. Olivia Zamora Martínez del Laboratorio de Cromatografía de Líquidos LANGEM del Instituto de Geología de la UNAM, por los análisis de muestras mediante cromatografía de iones.

Al Laboratorio de Espectroscopia Infrarrojo y Ultravioleta Visible de la USAII y a la Q. Maricela Gutiérrez Franco por los análisis de muestras mediante espectros de infrarrojo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) por la beca recibida para realizar mis estudios de maestría (CVU 1104516).

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.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (PAPIIT IA105721) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico.

Contenido

TABLA DE FIGURAS.....	III
TABLA DE GRÁFICAS.....	V
RESUMEN.....	1
1. ANTECEDENTES.....	3
1.1 ECONOMÍA CIRCULAR.....	4
1.2 TIPOS DE RESIDUOS.....	7
1.3 EL RECICLAJE EN MÉXICO.....	9
1.4 EL ELEMENTO INDIO.....	11
1.5 IMPORTANCIA DEL RECICLAJE DE INDIO.....	15
2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1 DISOLVENTES CONVENCIONALES.....	18
2.1.1 CLASIFICACIONES DE DISOLVENTES CONVENCIONALES.....	18
2.2 DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS (DES).....	26
2.2.1 DIFERENTES TIPOS DE DES.....	26
2.2.2 ACEPTORES Y DONADORES DE ENLACES DE HIDROGENO.....	29
2.2.3 DIAGRAMA DE FASES.....	31
2.2.4 PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES EUTÉCTICOS.....	33
2.3 NADES.....	40
2.4 EFECTO HOFMEISTER.....	44
2.5 MECANISMOS DE EXTRACCIÓN.....	46
2.5.1 EXTRACCIÓN NEUTRAL.....	46
2.5.2 INTERCAMBIO IÓNICO.....	48
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	51
3.1 HIPÓTESIS.....	51
3.2 OBJETIVO GENERAL.....	51
3.3 OBJETIVOS PARTICULARES.....	51
4. METODOLOGÍA.....	52
4.1 REACTIVOS.....	53
4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	53
4.3 PREPARACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	54
4.4 EXTRACCIONES DE INDIO.....	55

5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
5.1	IR DE NADES	57
5.2	EXTRACCIONES DE INDIO	62
5.3	CONSIDERACIONES PARA UN POSIBLE PROCESO DE MINERÍA URBANA	79
6.	CONCLUSIONES.....	81
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

TABLA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo de economía lineal	4
Figura 2: Ciclos productivos.	5
Figura 3:Modelo general de Economía Circular.	6
Figura 4: Diagrama de tipos de residuos generados.	8
Figura 5: Países en los que se extrae indio alrededor del mundo.....	12
Figura 6: Diagrama de extracción de indio desde el mineral.....	14
Figura 7:Polaridad del agua	19
Figura 8: Ejemplos de disolventes polares apróticos y próticos	20
Figura 9: Ejemplos de disolventes apolares	21
Figura 10: Momento dipolar de cis-1,2-dicloro etileno y trans-1,2-dicloro etileno..	22
Figura 11: Ejemplos de disolventes alifáticos saturados y no saturados.....	23
Figura 12: Ejemplos de disolventes aromáticos	25
Figura 13: Ejemplos de diferentes tipos de disolventes eutécticos	28
Figura 14: Ejemplos de algunos aceptores de enlace de hidrogeno (HBA) y donadores de enlace de hidrogeno (HBD)	30
Figura 15: Diagrama de fases general de un DES	32
Figura 16: Ejemplos de compuestos HBA y HBD que se pueden utilizar para la formación de NADES	41
Figura 17: Serie de Hofmeister de aniones y cationes según su carácter cosmotrópico y caotrópico.....	44

Figura 18: Mecanismo de extracción neutral de sales metálicas con DES	47
Figura 19: Mecanismo de intercambio iónico de sales metálicas en DES	49
Figura 20: Diagrama general de metodología experimental.....	54
Figura 21: Espectro de infrarrojo de mentol	57
Figura 22: Espectro de infrarrojo de timol	58
Figura 23: Espectro de infrarrojo de ácido octanoico	59
Figura 24: Espectro de infrarrojo del NADES mentol: ácido octanoico	60
Figura 25: Espectro de infrarrojo del NADES de timol: ácido octanoico.....	61
Figura 26: Estructuras químicas de mentol y timol.....	75
Figura 27: Estructuras químicas de los ligantes de lidocaína y trihexilamina.....	78

TABLA DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de mentol: ácido octanoico 1:1.	62
Gráfica 2: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de timol: ácido octanoico 1:1.	64
Gráfica 3: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de mentol: ácido octanoico 1:1 y con el ligante trihexilamina en una concentración de 200 mM.....	66
Gráfica 4: Extracción de InCl_3 a 25 mM utilizando en NADES mentol: ácido octanoico 1:1 con la adición del ligante trihexilamina a diferentes concentraciones (100mM, 200 mM y 400 mM).	68
Gráfica 5: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de timol: ácido octanoico 1:1 con el ligante trihexilamina en una concentración de 200 mM.....	69
Gráfica 6: Extracción de InCl_3 a 25 mM utilizando en NADES timol: ácido octanoico 1:1 con la adición del ligante trihexilamina a diferentes concentraciones (100mM, 200 mM y 400 mM).	71
Gráfica 7: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de mentol: ácido octanoico 1:1 con el ligante de lidocaína en una concentración de 200 mM	72
Gráfica 8: Extracción de InCl_3 a 25 mM utilizando en NADES mentol: ácido octanoico 1:1 con la adición del ligante de lidocaína a diferentes concentraciones (100mM, 200 mM y 400 mM).	73
Gráfica 9: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de timol: ácido octanoico 1:1 con el ligante lidocaína en una concentración de 200 mM	74

Gráfica 10: Extracción de InCl_3 a 25 mM utilizando en NADES timol: ácido octanoico 1:1 con la adición del ligante de lidocaína a diferentes concentraciones (100mM, 200 mM y 400 mM). 77

RESUMEN

La minería urbana es una creciente industria debido a la alta demanda de dispositivos electrónicos. Además, contribuye a la llamada economía circular. El indio es un metal con una alta demanda y con reservas limitadas. De forma que se deben de encontrar nuevas tecnologías de recuperación desde desechos electrónicos.

Los disolventes eutécticos naturales (NADES, por sus siglas en inglés), tienen el potencial de reemplazar a los disolventes convencionales, los cuales generalmente son inflamables, volátiles y nocivos para la salud humana.

En este trabajo se desarrollaron exitosamente dos disolventes eutécticos (NADES); mentol:ácido octanoico y timol:ácido octanoico. Se realizaron extracciones líquido-líquido del catión In^{3+} , con diferentes aniones (nitrato, cloruro y sulfato), los cuales están presentes en la serie Hofmeister.

Los NADES demuestran baja eficiencia para la extracción de indio. Para promover las extracciones se emplearon ligantes, con la lidocaína se logró una eficiencia de 99.9%.

Los iones de In^{3+} pueden ser extraídos a través de dos mecanismos distintos: la extracción neutral y el intercambio iónico. En ausencia de un ligante, se lleva a cabo la extracción a través del mecanismo de intercambio iónico. La presencia del ligante y en algunos casos su concentración puede influir el mecanismo de extracción.

El mecanismo de extracción juega un papel importante en la presencia del efecto Hofmeister. El efecto Hofmeister es causado por la presencia de aniones en el NADES, los cuales provienen de las sales de indio y están presentes en la serie Hofmeister.

El uso del ligante de lidocaína muestra un comportamiento peculiar entre los dos NADES utilizados. El NADES timol: ácido octanoico permite la extracción del indio principalmente a través del mecanismo neutral. Sin embargo, el NADES mentol:

ácido octanoico promueve la extracción de indio a través del mecanismo de intercambio iónico.

Cuando la extracción se lleva a cabo a través del mecanismo de extracción neutral los aniones son transferidos simultáneamente al NADES. Al contrario, cuando el indio es extraído mediante el mecanismo de intercambio iónico, los aniones no son co-transferidos. Debido a que existe ausencia de los aniones de la serie Hofmeister en el NADES, el efecto Hofmeister desaparece.

La posibilidad de controlar la presencia o ausencia del efecto Hofmeister a través del tipo de NADES utilizado, es una herramienta de gran importancia para su aplicación en extracciones líquido-líquido de metales por ejemplo en la minería urbana. En varios casos el ácido sulfúrico es utilizado para disminuir los costos del proceso. Sin embargo, la presencia del indio como sulfato de indio reduce la eficiencia de extracción, debido al efecto Hofmeister. En estos casos, la posibilidad de suprimir el efecto Hofmeister contribuye a mantener altas eficiencias de extracción.

Cuando el indio está presente como nitrato de indio, es una ventaja tener presente el efecto Hofmeister. Este trabajo de investigación demuestra por primera vez la posibilidad de promover o suprimir la presencia del efecto Hofmeister. Esta herramienta adicional en extracciones de metales desde fases acuosas permite una mayor flexibilidad al diseño de procesos de extracciones líquido-líquido de metales.

1. ANTECEDENTES

En el presente capítulo se abordará una descripción general sobre la economía circular y su impacto en México. Así como la problemática generada debido a los REE's y su casi nulo reciclaje en el país. Se describirá la importancia del reciclaje, las leyes y normas implementadas en México para separación de residuos y mejora del medio ambiente. De igual manera se presentará la importancia del elemento indio en los compuestos tecnológicos, la cual simultáneamente demuestra la importancia su recuperación.

1.1 ECONOMÍA CIRCULAR

La economía circular es un nuevo modelo económico en el que se busca maximizar la utilidad de los materiales, mediante la cooperación de las empresas, la ciudadanía y los políticos. Se intenta llevar a cabo cambios sociales, por parte de los consumidores, y políticos para la mejora del consumo de productos, siendo más sustentable y eficiente.

Por parte de las empresas, se procura que se mejore el diseño, la producción, la venta y los servicios ofrecidos para evitar que los productos sean desechados rápidamente. La economía circular intenta fomentar la sostenibilidad de los productos, haciendo que estos sean duraderos, reciclables y adaptables, para así alargar su vida útil¹.



Figura 1: Modelo de economía lineal.

Actualmente nos encontramos bajo el modelo de la economía lineal en el que solo se toman los recursos naturales, se manufacturan productos y posteriormente son desechados. Este modelo proviene de la época de la revolución industrial, en donde, se tenía la mentalidad de “extraer-fabricar-eliminar”, lo cual se puede observar en la figura 1.

Este modelo comenzó a raíz de los constantes cambios tecnológicos, el cual generó que, con el paso del tiempo, la población adquiriera una cultura de consumo. Esta cultura provoca que se comprará constantemente lo más innovador del mercado y desechando sus productos que aunque se encontraban en buen estado, ya estaban desactualizados.²

El modelo de economía circular aspira a reducir una gran cantidad de desechos y aprovechar al máximo los recursos disponibles, sin la explotación que se vive actualmente. Por ello, este modelo se basa en las llamadas “3R” (reducir, reutilizar y reciclar)³, y con base en los ciclos productivos.⁴

Existen dos ciclos productivos: los biológicos y los tecnológicos. Los ciclos biológicos son aquellos que tienen características biodegradables y que, al terminar su ciclo de vida, se reincorporan nuevamente a la naturaleza.

Los ciclos tecnológicos generan una mayor problemática al medio ambiente debido a que después de su vida útil, son considerados como desechos, terminando como relleno sanitario. El reto hoy en día es que estos productos sean reutilizables y diseñados para ser ensamblados y desmontados una mayor cantidad de veces, proporcionando un ahorro energético.^{5,6}

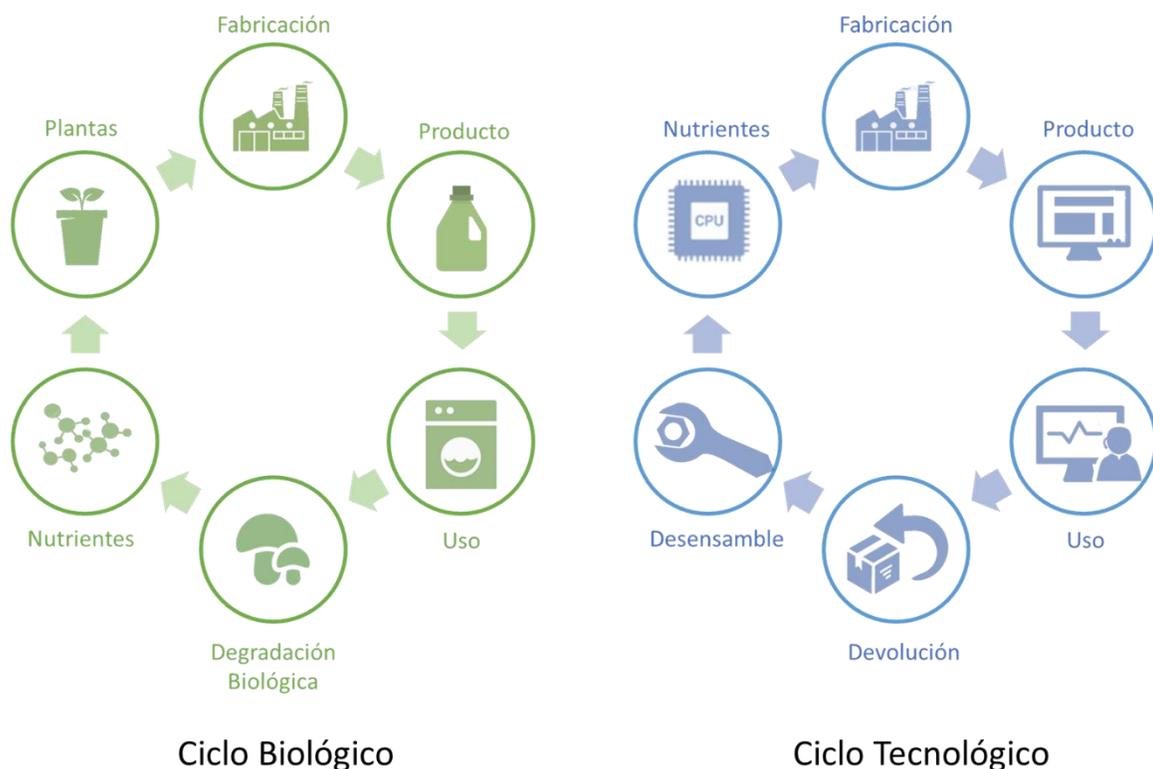


Figura 2: Ciclos productivos.

La figura 2, describe los ciclos biológicos y tecnológicos, los cuales presentan básicamente las mismas etapas en su ciclo de vida. Ambos ciclos comienzan con

la fabricación de un producto específico, el cual después de llegar al fin de su vida útil, este producto que se encuentra en el ciclo biológico pasa a una degradación biológica y en el ciclo tecnológico este producto es llevado a un proceso de reciclaje. Posteriormente se obtienen nutrientes biológicos y tecnológicos, para seguir nuevamente con el ciclo, volviendo a la fabricación de un producto.

La economía circular tiene sus inicios en la economía del rendimiento, el método “cradle to cradle”⁷, la ecología industrial, el capitalismo natural y la economía azul. Todos estos fueron teorías y métodos que apoyaron a la creación de lo que se conoce hoy en día como la “Economía Circular”. La creación de este concepto se atribuye a Ellen MacArthur, que aunque no creó como tal el concepto, si estableció pautas que dieron origen a este término.^{8,9}

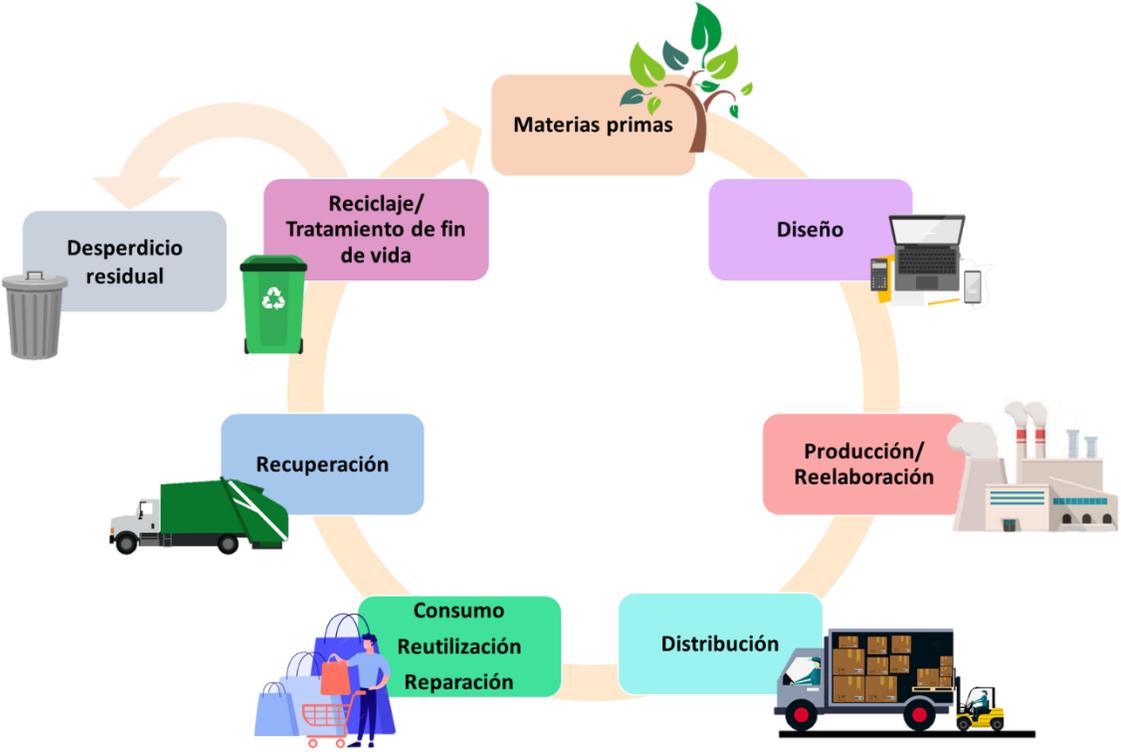


Figura 3: Modelo general de Economía Circular.

Asimismo, en la figura 3 se muestra el modelo de economía circular, la cual no solo busca reducir la cantidad de desechos generados, sino también, introducir etapas previas a la generación de residuos como: la concepción, el diseño, la producción,

la distribución y el consumo. Todas estas son parte clave para un desarrollo más sostenible ambientalmente.¹⁰

Los campos en los que se divide la economía circular son la extracción, transformación, distribución, consumo y recuperación. Cada una de ellas son de gran importancia por lo que se describirán a continuación en qué consisten.¹¹

Extracción: Es la toma de recursos para la elaboración de un producto. Por ello, es importante siempre tener en cuenta a los procesos y materiales a utilizar para reducir el impacto ambiental de los desechos.¹²

Transformación: Es la mejora de las prácticas ambientales para la elaboración de los productos mediante innovaciones tecnológicas sostenibles.

Distribución: Asegurar una estabilidad de los productos y garantizar a los consumidores que el producto llegue en las mejores condiciones, así como, reducir el impacto ambiental que provoca la distribución de estos productos o servicios.

Consumo: Proponer que el usuario que utilice el producto, pueda reutilizarlo como producto de segunda mano o en caso de dañarse pueda ser reparado. Por este motivo, los nuevos modelos de negocio deben ser enfocados en cada uno de estos aspectos para extender la vida útil del producto, introduciendo a los modelos de negocio, la reparación y mantenimiento.

Recuperación: Recolectar los residuos que se dividen en dos secciones; los del ciclo biológico y los del ciclo tecnológico, reincorporándose nuevamente al proceso de producción.

1.2 TIPOS DE RESIDUOS

México es un país que ha tenido un alto incremento poblacional en los últimos años llegando a ser una población de más de 120 millones de habitantes. Esto mismo ha incrementado la cantidad de residuos sólidos urbanos (RSU) ya que una persona llega a producir hasta 1.5 kg de residuos sólidos en un solo día.^{13,14}

Existen 3 tipos de residuos: los residuos sólidos urbanos (RSU), los residuos de manejo especial (RME) y los residuos peligrosos (RP), los cuales se muestran en la figura 4.

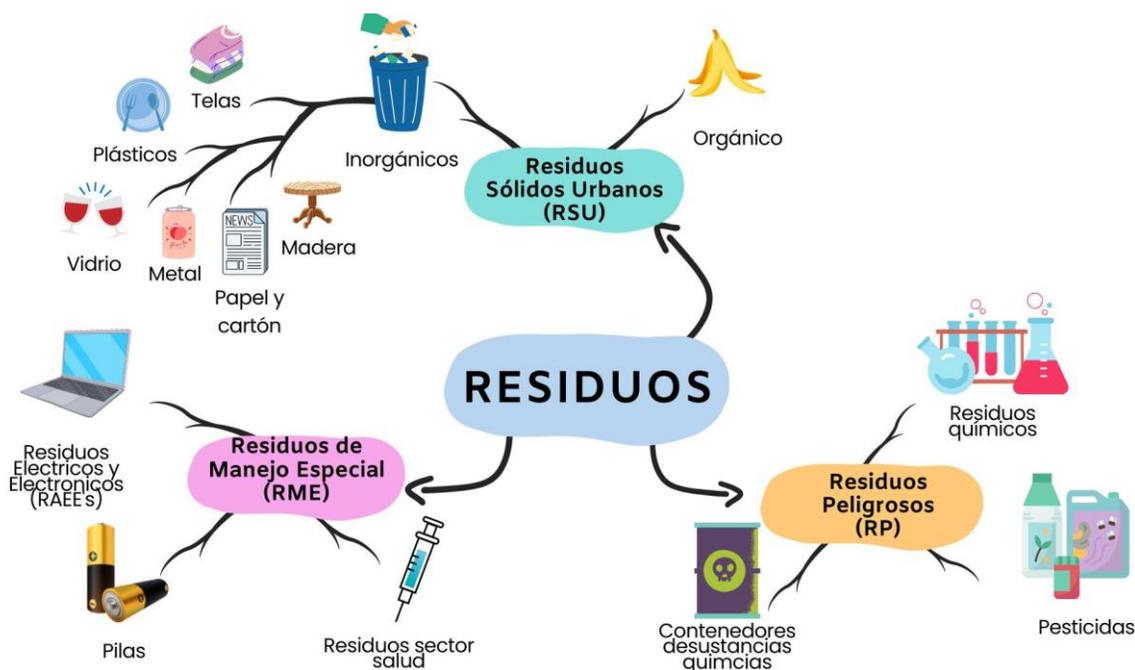


Figura 4: Diagrama de tipos de residuos generados.

Los RSU son los residuos generados por los hogares, los cuales resultan de las actividades domésticas. Ejemplos de este tipo de residuos provienen, por ejemplo; de la comida o la limpieza. Los RME son aquellos que provienen del sector salud, actividades agropecuarias, actividades de transporte, desechos tecnológicos y desechos de construcción (por ejemplo, rocas).

El último tipo de residuos son los RP, considerados de mayor afectación a la salud humana y al medio ambiente. Este tipo de residuos provienen de sustancias químicas y de sus envases de almacenamiento ya que estos son parte del CRETIB.¹⁵

En la actualidad el método más común de disposición de residuos sólidos es el basurero al aire libre. Este tipo de disposición presenta muchos riesgos ambientales y de la salud humana. Entre los riesgos más comunes se encuentran incendios,

lores desagradables, contaminación atmosférica, y la propagación de roedores, aves, cucarachas, entre otros animales. Estos, ponen en riesgo a la salud humana debido a las transmisiones de enfermedades.

La situación a futuro se ve más preocupante, puesto que cada año hay un incremento poblacional más grande, no solo a nivel nacional, sino también a nivel mundial. Este incremento causa que el problema de los residuos sólidos sea de mayor importancia para evitar la falta de recursos en años venideros.¹⁶

Esto ha llevado a la sociedad a preocuparse más por el medio ambiente, por lo que se han creado leyes, normas y distintos organismos que se encargan de que se cumpla con lo establecido, para la protección ambiental.

1.3 EL RECICLAJE EN MÉXICO

El reciclaje se volvió una parte fundamental durante la revolución industrial y es considerada como “la época de oro del reciclaje”. Debido a la gran cantidad de materia prima que se necesitaba para las distintas producciones de las industrias, la manera en la que consumían los productos, y la falta de trabajo. Provocó que los campesinos se vieran en la necesidad de recolectar de la basura los residuos que eran útiles a las empresas, para posteriormente revenderlos.¹⁶

Sin embargo, esta necesidad de reciclaje surgió con mayor fuerza hasta la mitad del siglo XXI en donde se ve amenazada la vida humana debido a la gran cantidad de residuos sólidos generados a lo largo de los años.¹⁷

Esta actividad de reciclaje no solo conlleva a una mejora ambiental sino también a una mejora desde el punto de vista económico. El reciclaje no solamente contribuye a mitigar los escasos de materias primas utilizadas en distintos procesos, sino también disminuye la cantidad de basura generada y también puede involucrar un ahorro energético en algunos casos.^{18,19}

La Ciudad de México por ejemplo considera distintas normativas que fomentan la cultura del reciclaje, entre ellas se encuentran:

- 1) Ley de residuos sólidos del distrito federal, la cual tienen como propósito regular la gestión integral de residuos sólidos considerados como no peligrosos.
- 2) Reglamento de la ley de residuos sólidos del distrito federal, en la que se maneja la gestión integral de residuos sólidos no peligrosos y servicio de limpia.
- 3) Norma ambiental de separación de residuos (NADF-024-AMBT-2013), en donde se establece como principal objetivo la regulación de las actividades que generan una gran cantidad de residuos de relleno sanitario, así como fomentar el reciclaje de los RSU.¹⁷

Aparte de las normativas mencionadas, también se pueden encontrar otras que de igual manera abarcan el tema del reciclaje en México, como la NMX-AA-61-1985. Aunque ya es una norma antigua, fue de las que iniciaron en el proceso de la recolección y separación de la basura en México.¹³

Igualmente se encuentran normas de la SEMARNAT como la NOM-052-SEMARNAT-2005, en donde se establecen las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Otra norma que hace referencia al reciclaje y separación de residuos es la NOM-161-SEMARNAT-2011, la cual nombra los criterios para la clasificación de residuos de manejo especial y determinar cuales están sujetos a un plan de manejo.²⁰

Actualmente se tiene la propuesta de la creación de la Ley general de Economía Circular, la cual forma parte del plan de desarrollo 2019-2024. El propósito de esta Ley es que se encuentre un marco normativo a seguir para utilizar de manera eficaz los recursos del país.^{9,21}

Este tipo de normas apoyan a la separación de residuos sólidos urbanos, en los que se encuentran los residuos peligrosos (RP) y los residuos de manejo especial (RME). Dentro de las categorías de los residuos de manejo especial (RME) se encuentran desechos de ambiente clínico como lo son jeringas, agujas, etc.; desechos de rocas y de dispositivos electrónicos que son considerados como RAEE.

Los RAEE son los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos; como por ejemplo celulares, televisiones, audífonos, computadoras, pilas, etc. Estos son clasificados como residuos de manejo especial, debido a que muchos tienen compuestos que dañan la salud humana.¹⁵

Muchos de estos dispositivos contienen una variedad de metales que son de gran valor económico, así como también, metales con poca abundancia en la tierra. La baja disponibilidad de estos metales resulta en una gran necesidad de reciclaje de estos materiales para reanudarlos nuevamente al ciclo tecnológico.

Se ha encontrado que se puede obtener grandes beneficios con el reciclaje de materias provenientes de los aparatos electrónicos que ya no son utilizados, lo que puede resultar en una reducción en la demanda de sus materias primas, para la producción de nuevos productos.¹⁹ Una ventaja adicional al reciclaje es que se requiere una menor importación de estos metales.

1.4 EL ELEMENTO INDIO

El indio es un compuesto maleable, fácilmente fundible y tiene características similares a las del aluminio y el galio.²² Fue descubierto en 1863 por Ferdinand Reich y Heironymus Theodor Richter, y su nombre proviene de índigo que es el color que lo caracteriza cuando arde en una flama siendo de un color azulado o violeta.²³

Una particularidad del indio es que no se oxida a temperaturas criogénicas por lo cual es considerado como un metal con naturaleza plástica. Su dureza es clasificada como 1.2 en la escala de Mohr y este metal no es afectado por una gran variedad de ácidos orgánicos, compuestos alcalinos o agua hirviendo.²⁴

Algunas de las aplicaciones del indio son las aleaciones, que pueden ser utilizadas en soldaduras, esto debido a que estas aleaciones presentan una mejor resistencia a altas temperaturas y también son mejores para la reparación de grietas o uniones que las soldaduras convencionales.²⁵

Sin embargo, el indio se ocupa principalmente para la elaboración de pantallas LCD que tienen las computadoras, pantallas de televisión y pantallas de teléfonos móviles. Para la producción de estas se utiliza el indio en forma de óxido In_2O_3 , el cual está acompañado de óxido de estaño Sn_2O_3 .²⁶

El indio se obtiene como un subproducto de la extracción de zinc, plomo, cobre y estaño. Las reservas de este elemento son muy limitadas debido a que se encuentra en muy poca cantidad en la corteza terrestre, siendo casi 0.05 ppm de este preciado metal casi tan similar como la plata, por lo que es muy preciado debido a sus aplicaciones en la electrónica.^{22,27}

Entre los productores de indio se encuentran países como Australia, China, Bolivia, USA, Inglaterra, Francia, Alemania, Italia, Japón, entre otros. Muchos de estos países obtienen indio de forma indirecta, ya que principalmente extraen otros elementos como el zinc, el plomo, el cobre, etc. pero como se ha mencionado el indio en un subproducto de la extracción de estos metales.²²

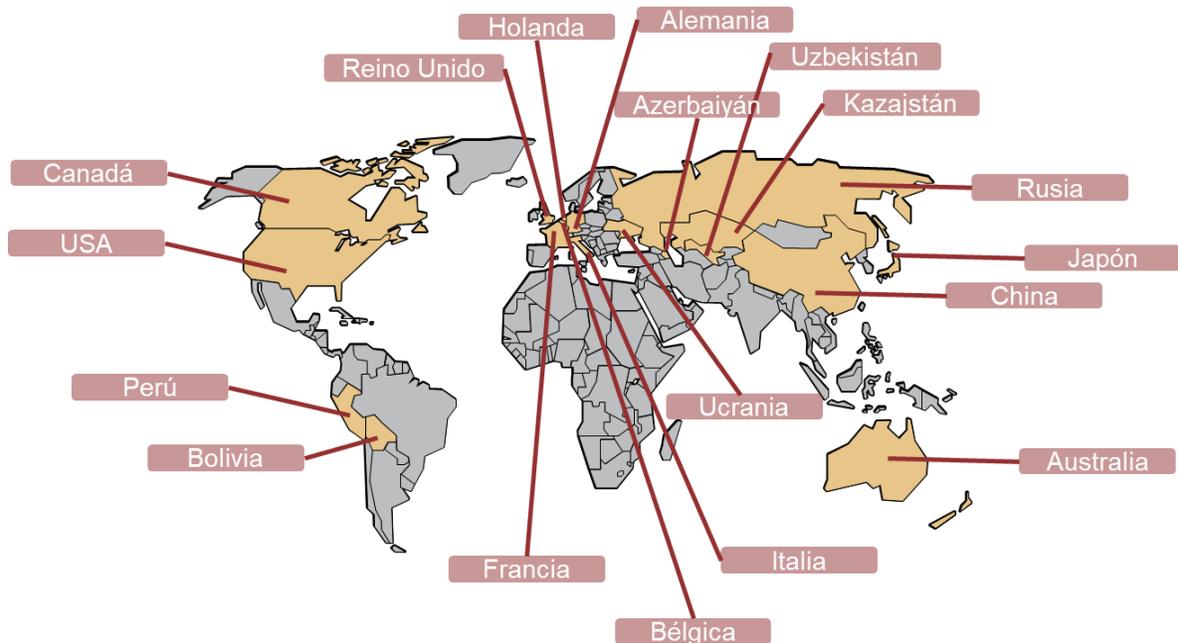


Figura 5: Países en los que se extrae indio alrededor del mundo.

En la figura 5 se muestran los países con mayor producción de indio, el cual se obtiene de forma indirecta con la extracción de metales como Cu, Zn, Al, Ga, Ge, Pb, Sn, Cd, Co, Bi, Sb y Ti.²²

La figura 6 muestra una forma de obtención de indio a partir de residuos que contienen sulfuros, en esta figura se observa que se obtiene cobre, zinc e indio, que por lo general se encuentran juntos en diferentes concentraciones. El indio al ser un elemento raro se ha podido recuperar alrededor de 500 ppm.²⁸

El proceso consta de la molienda de los sulfuros, los cuales pasan por una biolixiviación en donde se elimina la materia orgánica que se encuentre en el mineral.

Posteriormente se hace una separación de los sólidos y líquidos; los sólidos pasan a ser material para deshecho ya que no contiene elementos de interés. Por otra parte, los líquidos que tienen metales disueltos se proceden a una separación líquido-líquido y extracción por solvente en donde se separa el ácido sulfúrico, el cual es recirculado para ser usado nuevamente en la biolixiviación.

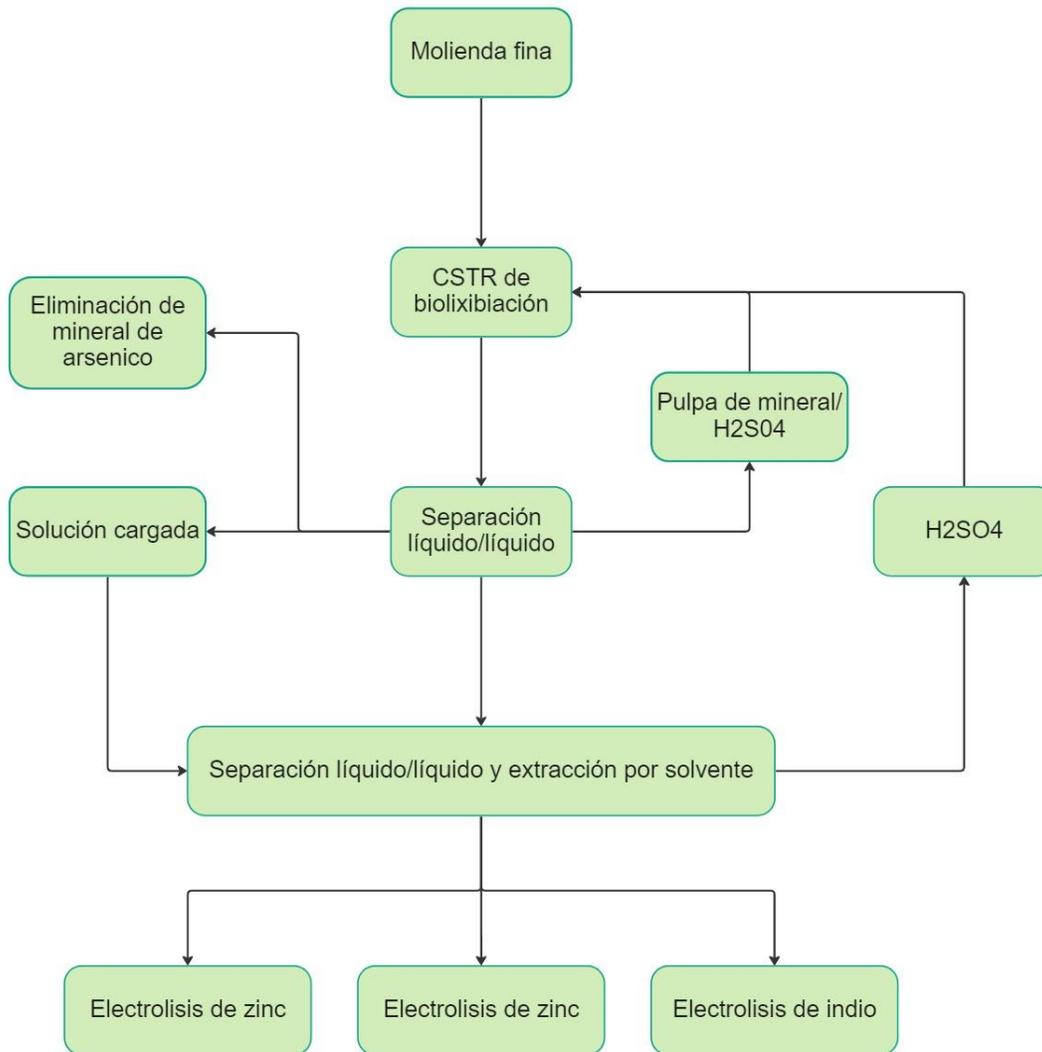


Figura 6: Diagrama de extracción de indio desde el mineral.

Finalmente, por medio de electrolisis se obtienen los metales de cobre, zinc e indio, luego de ser separados del ácido sulfúrico. También puede haber mineral que no está completamente en solución acuosa, por lo que pasa nuevamente por la lixiviación, repitiendo el ciclo de recuperación de los metales antes mencionados.

1.5 IMPORTANCIA DEL RECICLAJE DE INDIO

El indio es uno de los elementos menos reutilizados al final de su vida útil, debido a que tiene un porcentaje menor al 1% de reciclaje²⁹, por lo que es de gran importancia buscar la reutilización de este elemento que es de gran valor para la elaboración de variedad de compuestos electrónicos.

Como se mencionó anteriormente el indio es utilizado para la elaboración de pantallas LCD principalmente, así como también para la elaboración de paneles solares y celulares.

En los equipos móviles se encuentran generalmente concentraciones altas de variedad de metales, entre los que se encuentran principalmente; cobre, níquel, oro y plata. Sin embargo, también se encuentran elementos de tierras raras (REE) como galio, germanio, indio, tantalio, por mencionar algunos.³⁰

Este tipo de productos son muy utilizados y en el caso de las pantallas y celulares el tiempo de vida de los productos es relativamente corto. Dado que son productos que salen a la venta año con año, vuelven al indio un elemento más requerido, haciendo que se su reciclaje sea de mayor importancia.

Los RAEE son de gran importancia para la minería urbana, la cual se enfoca en la recuperación de metales que son difíciles de obtener. A este tipo de metales de difícil recolección se les conoce como materias primas críticas, o metales críticos.^{31,32}

Los metales críticos son considerados así, debido a que se necesita procesar una cantidad demasiado grande de mineral, para obtener muy poca cantidad del metal que se necesitaba obtener. Muchos de los metales críticos se caracterizan por ser de alto valor económico para la industria ³³, por lo que se necesita priorizar su recolección.

El indio es considerado una materia prima crítica con gran importancia económica, por lo que se están buscando rutas de reciclaje de este metal para solucionar su crítica situación de suministro. Se ha encontrado que el indio se obtiene de forma

secundaria del óxido de indio y estaño (ITO), el cual se utiliza como recubrimiento de las pantallas LCD, por lo que se obtiene una cantidad pequeña de indio cuando se recolecta de este material (ITO).^{34,35,}

Como se mencionó con anterioridad, el indio también puede ser encontrado en teléfonos celulares^{36,} en los que se ha encontrado que la abundancia de este metal con respecto a la masa total del celular es de aproximadamente 0.0006% en peso.³⁷ En comparación con los procesos mineros convencionales, es más factible y económico de conseguir este metal mediante la minería urbana.

El indio es uno de los elementos menos reciclado, dada su poca cantidad, así como la rentabilidad de la recuperación con los tratamientos convencionales que se utilizan en la industria metalúrgica. Por otro lado, la demanda de indio ha aumentado considerablemente desde 1970, por lo que existe una preocupación sobre su suministro y disponibilidad a futuro.³⁸

Una escasez de este material puede impactar al desarrollo de tecnologías verdes. Debido a esto, es necesario el reciclaje de este elemento para nuevamente poder ser utilizado para la creación de nuevos compuestos electrónicos y evitar la contaminación por desechos de RAEEs continuando su ciclo de vida útil a través del modelo de economía circular.

2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordarán los temas referentes a las características y propiedades de los disolventes. Entre los que se explicarán son los disolventes convencionales, los disolventes eutécticos y los disolventes eutécticos naturales. Además, se explicarán los diferentes mecanismos de extracción que presentan estos disolventes. Finalmente se describe el efecto Hofmeister en este capítulo.

2.1 DISOLVENTES CONVENCIONALES

Los disolventes orgánicos tradicionales, son también conocidos como Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). Una gran parte de ellos suelen ser volátiles y por ende estos también pueden ser altamente flamables. Estos compuestos tienen diversas características que los han llevado a lo largo de la historia como los compuestos más utilizados para la solubilización de compuestos.

Debido a esta característica los COVs son utilizados en una gran variedad de procesos industriales. Entre estos se encuentran: la síntesis de compuestos, extracciones bifásicas, absorción de gases, entre muchas otras aplicaciones que poseen estos compuestos.

Los disolventes orgánicos convencionales se clasifican en: polares, apolares, hidrofílicos, hidrofóbicos, aromáticos y no aromáticos. Cada una de estas clasificaciones engloba una variedad de disolventes los cuales serán explicados en detalle más adelante.

2.1.1 CLASIFICACIONES DE DISOLVENTES CONVENCIONALES

2.1.1.1 Disolventes polares

Los disolventes polares son sustancias que tiene una nube electrónica asimétrica, en donde las moléculas tienen una parte positiva y una negativa dentro de la misma molécula.

Un ejemplo claro de estos disolventes es el agua, la cual presenta un dipolo permanente, que le permite solubilizar gran variedad de compuestos. Esto puede observarse mejor en la figura 7 en la que se puede describir mejor la formación del dipolo.

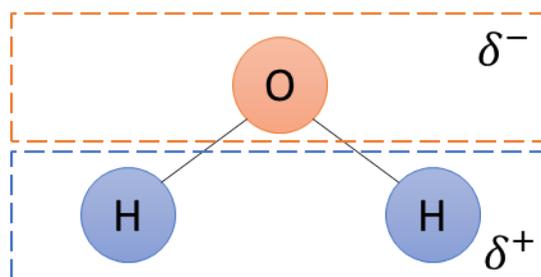


Figura 7: Polaridad del agua.

Dentro de esta categoría se pueden encontrar 2 subcategorías más en las que se pueden dividir los disolventes polares, las cuales son: los apróticos y los próticos. Los disolventes polares apróticos son aquellos que no poseen enlaces OH ni NH y los disolventes polares próticos son los que contienen estos enlaces.³⁹

Algunos ejemplos de disolventes polares apróticos son; acetona, dimetilformamida (DMF), acetonitrilo, dimetilsulfóxido, entre otros. Los disolventes polares próticos como mencione anteriormente son compuestos con enlaces OH o NH como, por ejemplo; agua, etanol, metanol y amoníaco. Las estructuras de varios disolventes polares apróticos y próticos se muestran en la figura 8.

La polaridad de los disolventes es de importancia para la predicción de la solubilidad de otros compuestos que también generalmente deben de ser polares. Esta predicción es particularmente utilizada en el diseño de nuevos procesos.

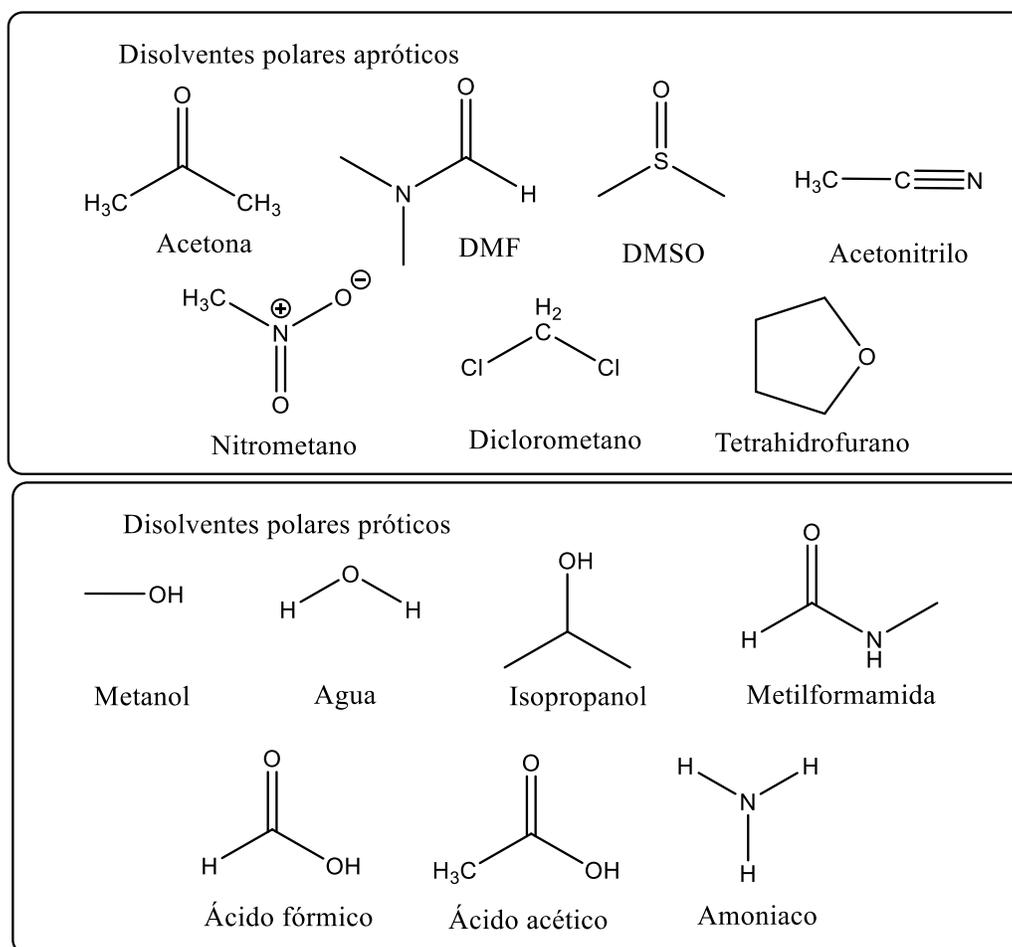


Figura 8: Ejemplos de disolventes polares apróticos y próticos.

2.1.1.2 Disolventes apolares

Los disolventes apolares son moléculas que tienen una densidad electrónica uniforme, por lo que estos disolventes carecen de polos. Generalmente, estas moléculas son simétricas por lo que distribuyen mejor su densidad electrónica. Algunos ejemplos se pueden observar en la figura 9 en donde aparecen compuestos como el ciclohexano, benceno y n-hexano.

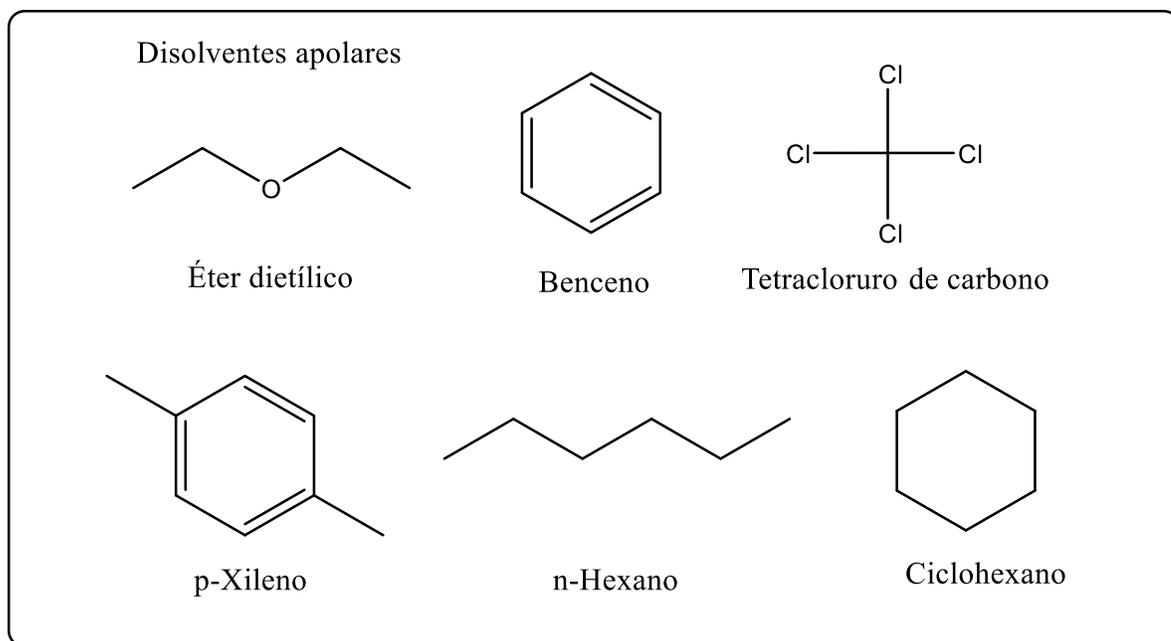


Figura 9: Ejemplos de disolventes apolares.

Todos los compuestos apolares no tienen polos permanentes pero sus enlaces sí pueden presentar polaridad, pero debido a que, al sumar los momentos dipolares de los enlaces, estos pueden resultar en cero, las moléculas son consideradas apolares.

Un claro ejemplo de esto es el tetracloruro de carbono que tiene una gran polaridad por sus enlaces con el cloro. Sin embargo, al sumar los momentos dipolares de la molécula en total esta da como resultado cero, por lo que el tetracloruro de carbono es considerado apolar.

La polaridad de una molécula está definida tanto por la polaridad de los enlaces como por la geometría de la molécula. En moléculas en donde la geometría es lineal, cuadrada plana u octaédrica en donde los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes, como se muestra en la figura 10, la molécula puede ser apolar o polar según el acomodo de sus sustituyentes.

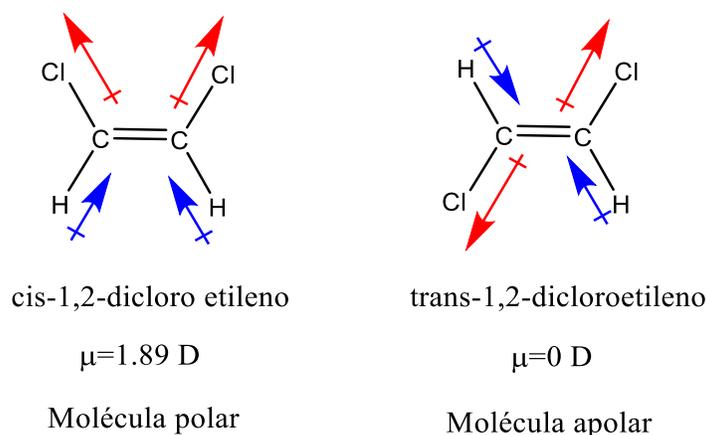


Figura 10: Momento dipolar de cis-1,2-dicloro etileno y trans-1,2-dicloro etileno.

En la figura 10 se pueden observar dos moléculas que constan de la misma fórmula química $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. Sin embargo, la molécula cis del dicloro etileno es considerada una molécula polar a pesar de tener la misma geometría que la molécula trans del dicloro etileno. Esto se debe a que al sumar las fuerzas de los momentos dipolares de la parte superior e inferior el resultante no es igual a cero, como lo es en la molécula trans del dicloro etileno.⁴⁰

Como fue mencionado en la sección anterior, la polaridad es utilizada como una herramienta de predicción para solubilidad de otros compuestos en este tipo de disolventes.

2.1.1.3 Disolventes alifáticos

Los disolventes alifáticos son compuestos provenientes principalmente de derivados de hidrocarburos, los cuales están formados únicamente de carbono e hidrogeno. Dentro de esta misma categoría se encuentran dos tipos de disolventes alifáticos; los compuestos alifáticos saturados y los no saturados.

Los disolventes alifáticos saturados también son conocidos como alcanos o parafinas. Son conocidos como alifáticos saturados por la saturación de hidrógenos. Estos disolventes son químicamente inertes y son utilizados generalmente para la disolución de caucho natural.

Los disolventes alifáticos no saturados, tienen la característica de poseer dobles y triples ligaduras. Entre estos compuestos se encuentran los alquenos (olefinas) y alquinos. Estos disolventes son químicamente más reactivos que los alifáticos saturados.⁴¹

Algunos ejemplos de estos disolventes se encuentran en la figura 11 entre los que se encuentran compuestos insaturados y saturados. Entre los insaturados se encuentran compuestos de cadena larga y compuestos aromáticos principalmente benceno, tolueno y xileno que son de los más usados de esta categoría. En los compuestos saturados aparecen compuestos de cadena larga, así como, ramificados, y compuestos cíclicos como el ciclohexano y metilhaxano.

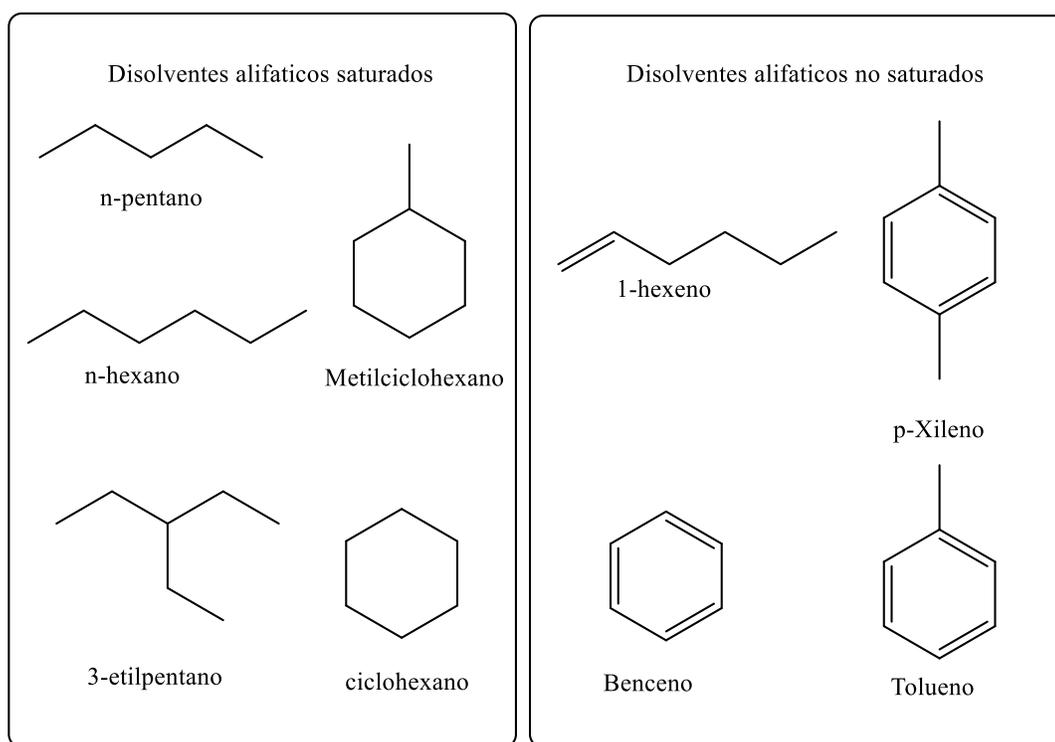


Figura 11: Ejemplos de disolventes alifáticos saturados y no saturados.

2.1.1.4 Disolventes aromáticos

Los disolventes aromáticos son compuestos que poseen propiedades especiales, debidas a que estos compuestos tienen su anillo intacto.^{42,43} Se utilizan

generalmente para disolver compuestos como aceites, grasas y ceras, debido a que son compuestos que pueden tener una alta polaridad debido a los grupos funcionales a los que pueden estar unidos, por lo que pueden tener la capacidad de disolver compuestos como resinas naturales.⁴⁴

Los compuestos aromáticos se obtienen principalmente de la destilación del procesamiento del petróleo crudo. Muchos de estos suelen ser irritantes, y tóxicos para la salud humana, por lo que son utilizados con gran precaución, debido a que pueden producir lesiones pulmonares, vasculares e incluso algunas de estas sustancias son cancerígenas.⁴⁵ Sin embargo, algunos de estos compuestos provienen de fuentes naturales.

Algunos ejemplos de compuestos aromáticos se presentan en la figura 12 en la que se pueden observar compuestos como; el benceno principalmente, seguido de tolueno, cumeno, vainillina, timol, naftaleno, fenol, benzaldehído, entre muchos otros.

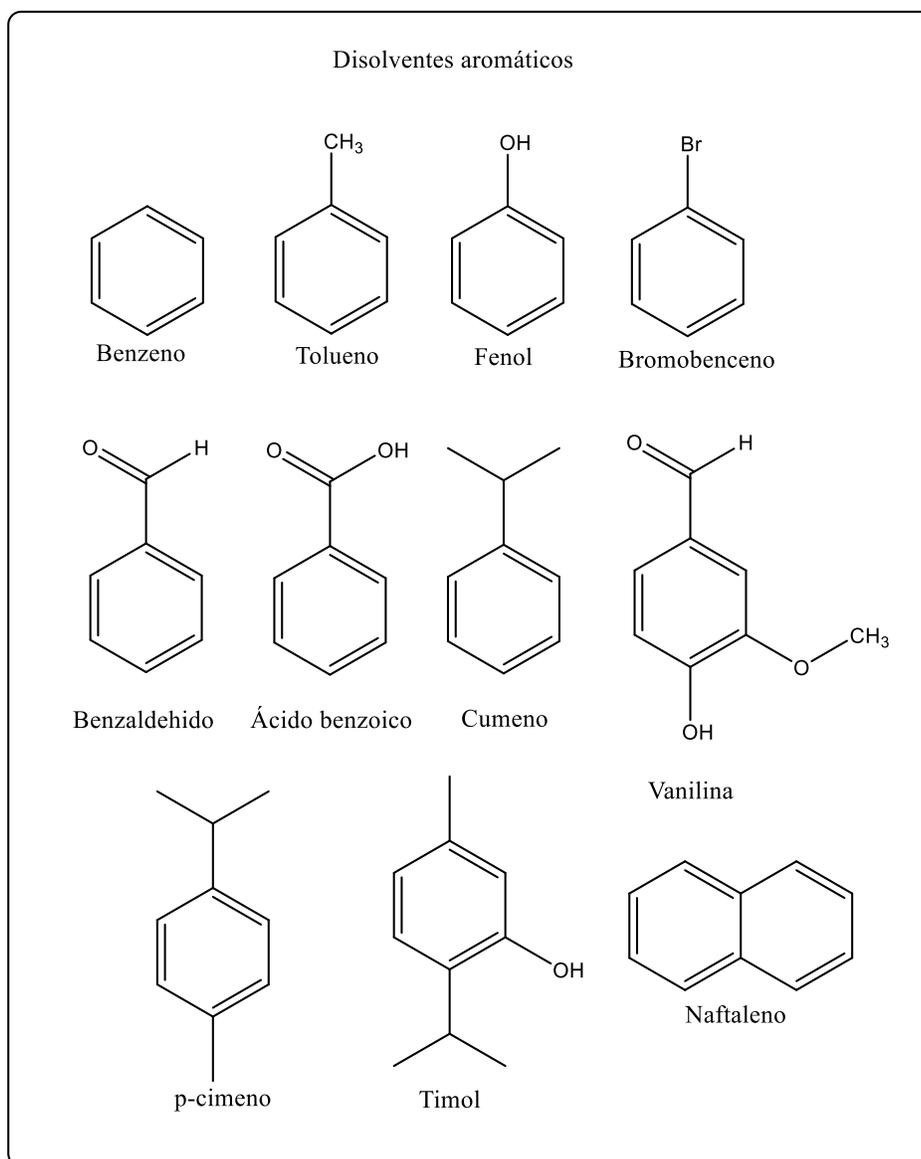


Figura 12: Ejemplos de disolventes aromáticos.

2.2 DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS (DES)

Los disolventes eutécticos (Deep Eutectic Solvents, DES) son conocidos como familia de los líquidos iónicos, estos se componen de mezclas de dos o más compuestos que tiene la capacidad de asociarse entre sí mediante puentes de hidrogeno. Los DES se caracterizan por tener un menor punto de fusión en comparación con los compuestos originales.

La mayoría de los disolventes eutécticos están formados de una sal de amonio cuaternario con un donador de enlace de hidrogeno (HBD) capaz de formar un complejo con el anión del haluro. De esta forma se pueden obtener cuatro tipos de disolventes eutécticos profundos.⁴⁶

2.2.1 DIFERENTES TIPOS DE DES

Los disolventes eutécticos son clasificados en 4 tipos diferentes, en donde estos se constituyen principalmente de sales de haluro y diferentes donadores de enlace de hidrogeno.⁴⁷

La fórmula general de los DES se observa en la tabla 1, en donde Cat⁺ refiere al catión que puede ser utilizado, generalmente; amonio, fosfonio o sulfonio. La X⁻ representa a los aniones que acompañan al catión y que suelen ser ácidos de Lewis. La z simboliza la cantidad de moléculas que interactúan, MCl_x es una sal de haluro en este caso es representado con x cantidad de iones cloro y la M representa al metal que puede ser utilizado como los siguientes; Zn, Sn, Fe, Al, Ga, Cr, Cu, por mencionar algunos. “y” es la cantidad de moléculas de agua que tiene la sal metálica y RZ hace referencia a compuestos orgánicos con grupos funcionales como; -COOH, -COHN₂ y -OH.^{48,49,50}

TIPOS DE DES	FÓRMULA GENERAL
I	$Cat^+X^-zMCl_x$
II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$
II	Cat^+X^-zRZ
IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ * RZ + MCl_{x+1}^+$

Tabla 1: Fórmula general de los tipos de disolventes eutécticos.

En la figura 13 se muestran ejemplos de los diferentes tipos de DES. Un ejemplo del tipo 1 es cloruro de 1-butil,3-metilimidazolio con cloruro de aluminio en una relación molar 2:3 respectivamente. Este tipo de DES se caracteriza por ser conformado de un haluro metálico y una sal de amonio cuaternario. Sin embargo, al necesitar haluros metálicos anhidros suelen ser caros y tóxicos en comparación con otros DES, por lo cual no son muy utilizados.⁵¹

En el tipo 2 se encuentra el cloruro de colina con cloruro de cromo hexahidratado, en una relación molar de 1:2. Estos DES al estar formados de haluros metálicos hidratados, obtienen la característica de ser más baratos de los DES de tipo 1 y se genera una mayor variedad de DES tipo 2 que se pueden llegar a formar.^{52,53}

El ejemplo del tipo 3 es bromuro de metiltrifenilfosfonio con glicerol en una relación molar de 1:1.75, este tipo de disolvente eutéctico es el más importante y prometedor de los antes mencionados debido a que son de fácil preparación y tiene la característica de constituirse de una sal cuaternaria con compuestos donadores de enlace de hidrogeno (HBD), lo que los hace tener potencial para ser más biodegradables que los anteriores.⁵⁴ Una fácil preparación en escala laboratorio generalmente conduce a una producción más económica del DES.

En cuanto al tipo 4, un ejemplo de este es el cloruro de zinc con urea en relación molar 2:7, estos se forman de la combinación de un ácido de Lewis o de Brönsted. Antiguamente fueron considerados como líquidos iónicos pero su descripción cambio a DES^{48,55}

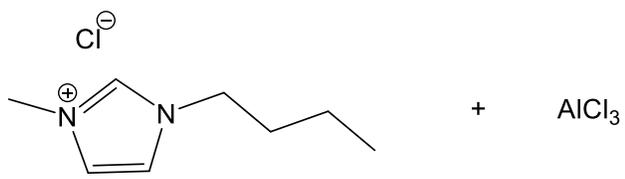
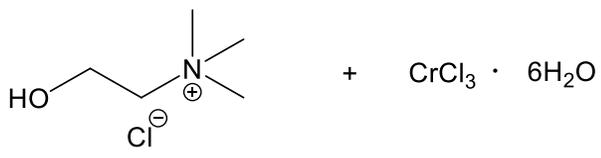
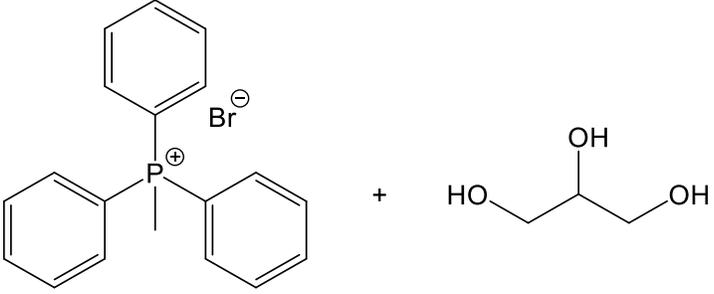
<p>TIPO I</p>	 <p>Cloruro de 1-butil,3-metilimidazolio + Cloruro de aluminio</p> <p>Relación molar 2:3</p>
<p>TIPO II</p>	 <p>Cloruro de colina + Cloruro de cromo hexahidratado</p> <p>Relación molar:1:2</p>
<p>TIPO III</p>	 <p>Bromuro de metiltrifenilfosfonio + Glicerol</p> <p>Relación molar:1:1.75</p>
<p>TIPO IV</p>	 <p>Cloruro de zinc + Urea</p> <p>Relación molar:2:7</p>

Figura 13: Ejemplos de diferentes tipos de disolventes eutécticos.

2.2.2 ACEPTORES Y DONADORES DE ENLACES DE HIDROGENO

Para la formación de los disolventes eutécticos se utilizan aceptores y donadores de enlace de hidrogeno (HBA y HBD, respectivamente). El énfasis actualmente es el uso de compuestos biodegradables, de baja toxicidad y de bajo costo.^{56,57}

Entre los compuestos utilizados como donadores de enlace de hidrogeno se encuentran; alcoholes, aminas y ácidos orgánicos. En los compuestos aceptores de enlace de hidrogeno se encuentran sales que por lo general son de amonio o fosfonio cuaternarios.

En la figura 14 se muestran algunos de los HBA y HBD que se han utilizado para la formación de distintos disolventes eutécticos, entre estos se encuentra el cloruro de colina que es de los más estudiados, la prolina, el cloruro de zinc y gran variedad de donadores de enlace como el glicerol, la urea y distintos ácidos orgánicos.

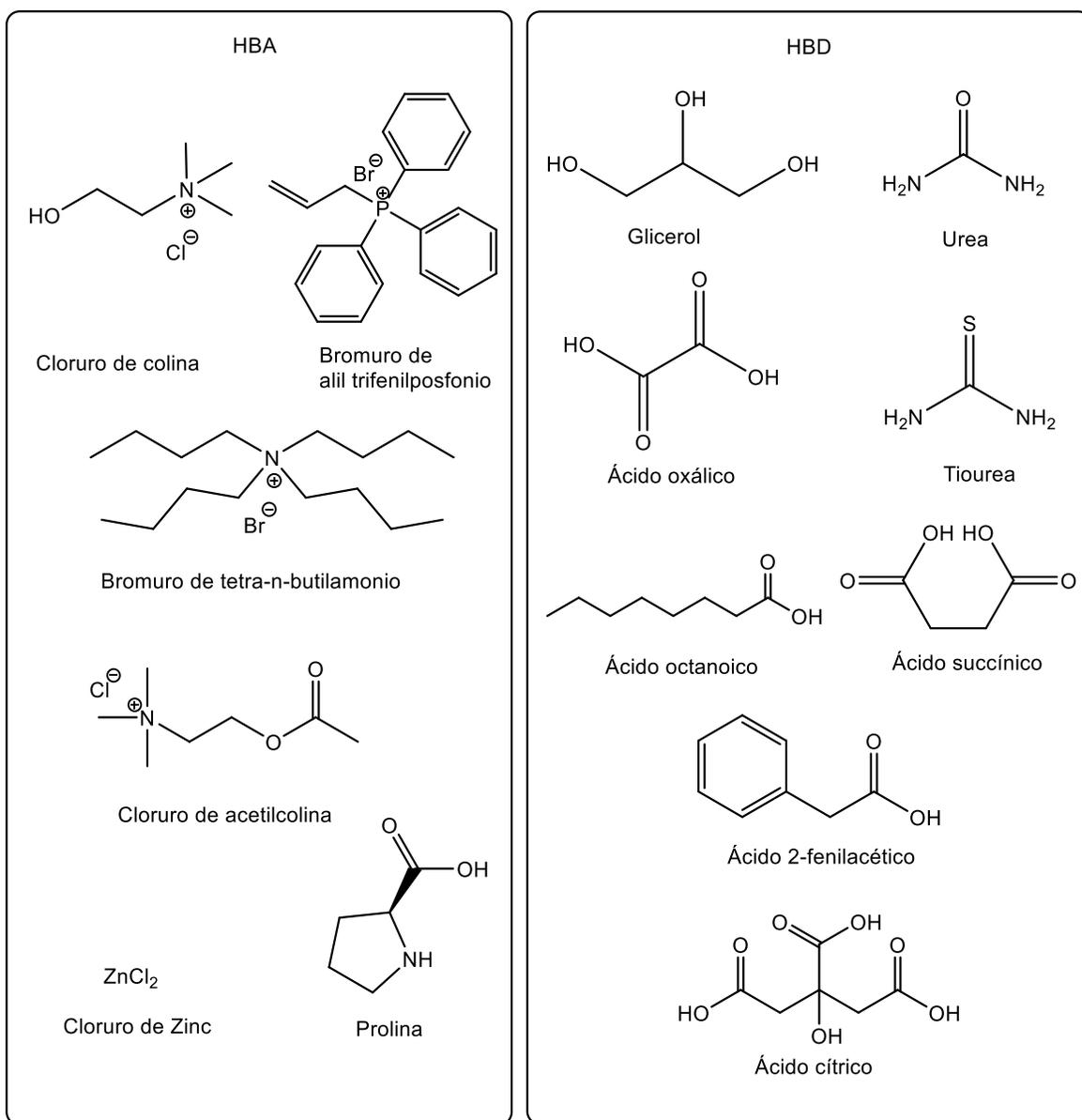


Figura 14: Ejemplos de algunos aceptores de enlace de hidrogeno (HBA) y donadores de enlace de hidrogeno (HBD).

Algunos de los HBD más utilizados son basados en el glicerol que ha sido reportado en la literatura como uno de los HBD con mejores propiedades⁵⁸, al igual que los DES con base en cloruro de colina como HBA. Los DES basados en estos compuestos también son de los más estudiados. Recientemente se ha investigado

su interacción con ácido levulinico y azúcares como donadores de enlace de hidrogeno.^{59,60}

Debido a que existe una gran variedad de aceptores y donadores de enlace de hidrogeno se ha encontrado que hay potencial en los DES al ser compuestos que dependen de los componentes que los conforman. Al tener los pares adecuados de HBD y HBA se pueden obtener mezclas eutécticas para un uso específico ya que estos podrían ser selectivos. Además de poseer propiedades distintas según los HBD y HBA.⁶¹ Por las posibilidades de influir sus propiedades fisicoquímicas, los DES son considerados como disolventes de diseño.

Cabe resaltar que al tener una buena mezcla de HBD y HBA los puntos de fusión pueden encontrar a temperaturas considerables para su uso industrial como puede ser por debajo de los 100°C. Ya que se ha encontrado que existe una relación directa entre el punto de fusión del DES, las características presentes en los enlaces de hidrogeno entre el donador y el aceptor del enlace y la simetría entre estos.⁶²

2.2.3 DIAGRAMA DE FASES

Como se mencionó anteriormente los DES tienen un bajo punto de fusión, en comparación con los compuestos originales. Una mezcla eutéctica se puede definir como la mezcla de compuestos puros para los cuales el punto eutéctico se encuentra por debajo del punto de mezcla ideal.⁶³

En la figura 15 se puede observar el diagrama de fases que presenta un disolvente eutéctico profundo, en donde se puede observar que al mezclar un compuesto A con un compuesto B se tiene cuatro regiones de coexistencia, la de líquido, sólido y las 2 que representan la mezcla sólido-líquido. El punto eutéctico se encuentra en la parte inferior en donde existe un equilibrio entre las 4 regiones.

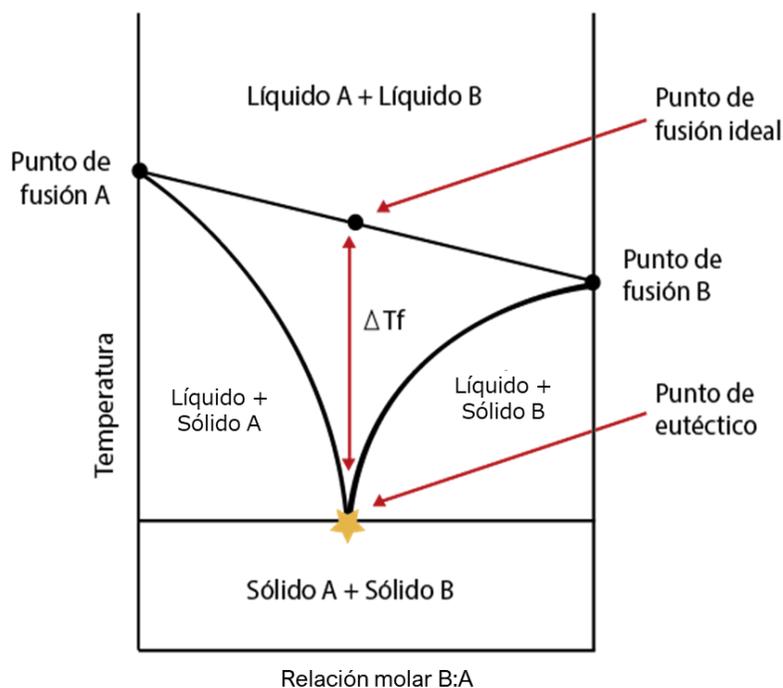


Figura 15: Diagrama de fases general de un DES.

La disminución de la temperatura se define como la diferencia entre el punto eutéctico ideal y el punto de eutéctico real. Para una mejor comprensión de la disminución de la temperatura de fusión de la mezcla eutéctica se tiene que hacer un estudio de las diversas interacciones posibles en la mezcla (HBA-HBA, HBD-HBD y HBA-HBD).⁶⁴

2.2.4 PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES EUTÉCTICOS

Las propiedades que presentan los DES, varían según composición, dado que son considerados disolventes de diseño; estos pueden adquirir las propiedades más adecuadas para su uso, según la relación y los aceptores y donadores de enlace de hidrogeno que se utilicen para su formación.⁶⁵

De forma general los DES poseen propiedades fisicoquímicas como un bajo punto de fusión, una baja volatilidad, una baja presión de vapor y una alta estabilidad térmica. Estas propiedades son características de la mayoría de los DES, sin embargo, el diseño de los DES puede influir además otras propiedades fisicoquímicas como la densidad, temperatura de solidificación, viscosidad, conductividad iónica, toxicidad y biodegradabilidad.⁶⁶

A continuación, se describen con más profundidad cada una de estas características:

I. DENSIDAD

La densidad de un DES proviene de los componentes que se utilice para su formación, así como, de la relación molar en la se utilicen estos componentes ya que se ha demostrado que la densidad tiene una estrecha relación con la proporción de sal y HBD.⁶⁷ Aunque al parecer que la densidad solamente juega un papel para determinar la fase orgánica y acuosa en extracciones líquido-líquido, también es unos de los parámetros que determina el tiempo de mezclado requerido.

Algunos ejemplos se muestran en la tabla 2 en donde se pueden observar las densidades de variedad de DES encontrados en la literatura.^{46,68,69,70,71,72,73}

Sal	HBD	Relación molar	Densidad (g/cm ³)
AcChCl	Urea	1:2	1.206
ChCl	CF ₃ CONH ₂	1:2	1.342
ChCl	Urea	1:2	1.25
ChCl	Glicerol	1:1	1.16
ChCl	Glicerol	1:2	1.18
ChCl	Glicerol	1:3	1.20
EtNH ₃ Cl	CF ₃ CONH ₂	1:1.5	1.273
EtNH ₃ Cl	Act	1:1.5	1.041
EtNH ₃ Cl	Urea	1:1.5	1.140
Et ₂ (EtOH)	Gly	1:2	1.17
Et ₂ (EtOH)	Gly	1:3	1.21
Et ₂ (EtOH)	Gly	1:4	1.22
Et ₂ (EtOH)	EG	1:2	1.10
Et ₂ (EtOH)	EG	1:3	1.10
Et ₂ (EtOH)	EG	1:4	1.10
ZnCl ₂	Urea	1:3.5	1.65
ZnCl ₂	Act	1:4	1.36
ZnCl ₂	EG	1:4	1.45
ZnCl ₂	Hexanodiol	1:3	1.38

Tabla 2: Densidad de disolventes eutécticos en diferentes relaciones molares.

II. TEMPERATURA DE SOLIDIFICACION

La temperatura de solidificación de un DES proviene directamente de los compuestos que los conforman. Por lo general, esta propiedad oscila en una temperatura menor a 150°C, pero reciben mayor interés los que tienen temperaturas de solidificación menor a 50°C debido a que esta característica abre una gama más amplia de aplicaciones.

Su baja temperatura de solidificación se debe a la deslocalización de las cargas que se producen debido al enlace de hidrogeno. Sin embargo, existen otros factores que pueden afectar también a la disminución de la temperatura de solidificación, como la fortaleza de las interacciones entre los materiales ya que mientras más fuertes son las interacciones, menor será la temperatura de solidificación.

Otro factor por considerar es el tipo de materiales utilizados ya que estos pueden variar según el tipo de DES formado. Por ejemplo, los puntos de congelación de los DES tipo I se encuentran en aproximadamente 300°C y al mezclarse el punto de congelación disminuye a 100°C. En el caso de los DES tipo II, la disminución es mayor, esto debido a que la sal utilizada se encuentra hidratada lo que provoca que el agua disminuya la energía de red del DES y este baje su punto de congelación más que un DES tipo I.

Los DES tipo III, al utilizar como donantes de enlace de hidrógeno compuestos como ácidos carboxílicos que de igual manera que los anteriores presentan la característica de tener un punto de congelación más bajo que sus compuestos originales. Pero no existe en literatura algo que correlacione el porqué de la depresión del punto de congelación.

Algunos ejemplos de diferentes puntos de solidificación se encuentran en la tabla 3 en donde se pueden observar varios tipos de DES y sus puntos de congelación.^{74,54,59,72,68,75,76,77,70}

Sal	MP (°C)	HBD	MP (°C)	Relación molar	TS (°C)
ChCl	302	EG	-12.9	1:2	66
		Urea	133	1:2	12
		Gly	17.9	1:2	40
		Xly	96	1:1	LTA
EtNH₃Cl	107-108	Urea	133	1:1.5	29
		Metil urea	98-102	1:1.5	29
		1-(trifluorometil)urea	-10	1:1.5	20
Me(Ph)₃	231-234	Gly	17	1:3	-5.55
		EG	-12.9	1:4	-49.35
		Trietilenglicol	-7	1:5.25	-12.69
		2,2,2-trifluoroacetamida	73-75	1:8	-69.29
Et₂(EtOH)	136-139	Gly	17	1:2	-1.33
		EG	-12.9	1:2	-31
		Trietilenglicol	-7	1:2	-0.1

Tabla 3: Punto de congelación de DES en diferentes relaciones molares.

III. VISCOSIDAD

Los DES presentan una viscosidad generalmente elevada, con valores superiores a los 100 cP a temperatura ambiente. Esta viscosidad elevada se debe a una importante característica que tienen los DES: la formación de una red de puentes de hidrogeno entre los compuestos que lo conforman.

La viscosidad elevada implica un aumento en la energía requerida para llevar a cabo las extracciones líquido-líquido. Actualmente el consumo energético de los procesos industriales es un aspecto importante desde un punto de vista medioambiental.

Además, en algunos casos, el coeficiente de difusión disminuye cuando la viscosidad de un disolvente aumenta. Este coeficiente de difusión juega un papel importante en el tiempo requerido para realizar la extracción de un compuesto o metal desde otro disolvente hacia el agua. Por estas razones se busca que los DES posean bajas viscosidades para evitar dichos problemas.

Algunos DES que se ha encontrado poseen viscosidades más bajas que los DES basado en ChCl con EG. Dado que una alta viscosidad puede presentar un impedimento para su aplicación en procesos, el enfoque en diseñar nuevos DES es una baja viscosidad.

Particularmente en extracciones líquido-líquido, una viscosidad alta impacta el proceso negativamente, debido a que impide el proceso de extracción y el posible reciclaje del DES posteriormente. En este aspecto, los DES presentan una ventaja sobre los líquidos iónicos, los cuales suelen tener una viscosidad más alta.

Las interacciones de puente de hidrogeno, las fuerzas de van der Waals y las fuerzas electrostáticas también están estrechamente relacionadas con la viscosidad que posee un DES. Algunos ejemplos de viscosidad encontrados en la literatura se encuentran en la tabla 4 en donde se observan diferentes DES y sus viscosidades.^{71,72,74,70,69,78,79,80,81}

Sal	HBD	Relación molar	Temperatura (°C)	Viscosidad (mPa s)
ChCl	Urea	1:2	25	750
			40	169
			30	152
			30	449
			30	527
	EG	1:2	20	36
			25	37
			25	41
			20	19
			20	19
	Gly	1:2	20	376
			25	259
			30	190
			20	450
			20	503
1,4-butanediol 1	1:3	20	140	
	1:4	20	88	
EtNH₃Cl	CF ₃ CONH ₂	1:1.5	40	256
	Act			64
	Urea			128
Bromuro de tetrapropilamonio	EG	1:3	30	58.2
	Trietilenglicol			71.9
Bromuro de tetrabutilamonio	Gly	1:3	30	467.2
	EG			77
	1,3-propanediol			135
	1,5-propanediol			183

Tabla 4: Viscosidades de algunos disolventes eutécticos.

IV. TOXICIDAD Y BIODEGRADABILIDAD

Los DES son considerados como compuestos amigables con el medio ambiente debido a que estos se componen generalmente de ácidos carboxílicos y sales, lo que les permite una mejor biodegradabilidad y menor toxicidad para el medio ambiente.

Por otro lado, no todos los disolventes eutécticos cumplen con esta característica como lo son los compuestos con base en amonio y fosfonio ya que se ha demostrado que estos pueden afectar a la vida marina, así como la de algunas bacterias.⁸²

En algunos procesos industriales la biodegradabilidad de ciertos DES puede ser interpretado como una desventaja, debido a que el DES lentamente se descompone. Sin embargo, en la gran mayoría de los procesos, particularmente tomando en cuenta el medio ambiente, un DES biodegradable si es deseado.

Por estos motivos se están desarrollando nuevos disolventes eutécticos que tengan mayor biodegradabilidad y menor toxicidad para el medio ambiente y de igual manera tengan las mismas propiedades que los DES convencionales.

2.3 NADES

El concepto de los NADES fue introducido por primera vez en 2011 por Choi, et al. Ellos suponían que existía una tercera solución además del agua y los líquidos que se encontraban en los organismos vivos. Su grupo de investigación creyó que este líquido ayudaba a los organismo en condiciones extremas en donde había sequia fungiendo como el agua y los líquidos cuando había carencia de estos ⁸³

La gran diferencia entre los DES y los NADES es que un NADES es conformado de compuestos que están presentes en la naturaleza. Este aspecto disminuye el impacto (negativo) en el medio ambiente.

Aparte de un impacto menor en el medio ambiente, los NADES también pueden ser más económicos. Varios compuestos en que son conformados tienen una abundancia en la naturaleza. Además, varios NADES tienen propiedades fisicoquímicas favorables, particularmente para procesos de extracción líquido-líquido.

Los compuestos más usados para la formación de NADES son: ácidos orgánicos, aminoácidos, azúcares, alcoholes, etc. Algunos ejemplos se pueden observar en la figura 16 en donde se muestran compuestos como el limoneno, mentol, ácido málico, ácido láctico, el cloruro de colina que se sigue considerando como compuesto base para algunos NADES, entre otros.^{84,85,86}

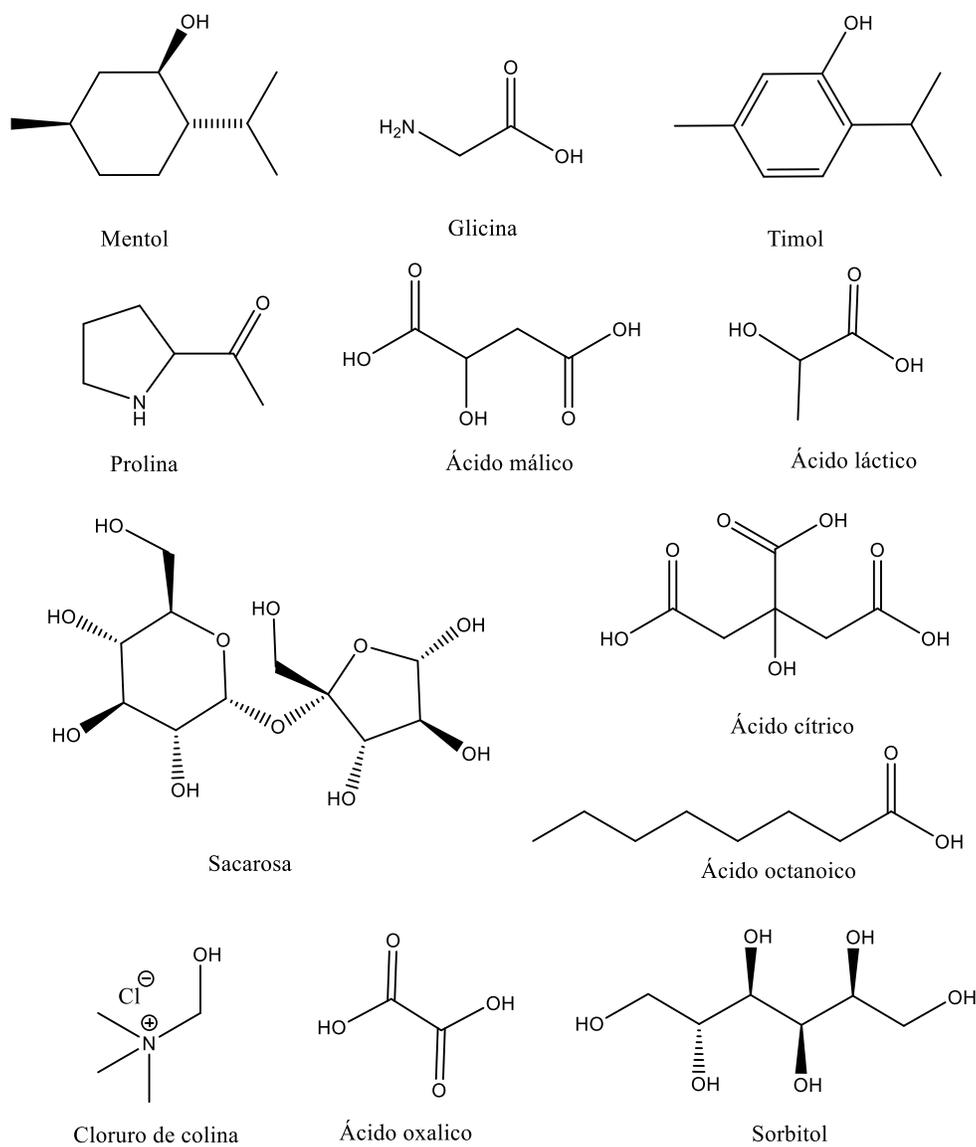


Figura 16: Ejemplos de compuestos HBA y HBD que se pueden utilizar para la formación de NADES.

Con estos mismos compuestos se han observado en la literatura variedad de NADES, los cuales se exponen en la tabla 5. ^{83,87,88}

HBD	HBA	Relación molar
Ácido cítrico	Cloruro de colina	1:2, 1:3
Ácido málico		1:1, 1:2, 1:3
Ácido maleico		1:1, 1:2, 1:3
Ácido cítrico	Prolina	1:1, 1:2, 1:3
Ácido málico	Glucosa	1:1
	Fructosa	1:1
	Sacarosa	1:1
Ácido octanoico	Mentol	1:1
Ácido decanoico	Mentol	1:1
Ácido dodecanoico	Ácido octanoico	1:3
Ácido octanoico	Timol	1:1
Ácido dodecanoico	Timol	1:1
Ácido málico	Prolina	1:1
Sacarosa	Cloruro de colina	4:1
Ácido láctico	Fructosa	5:1
Ácido láctico	Glucosa	5:1
1,2-propanediol	Cloruro de colina	1:1
L-prolina	Glicerol	2:5

Tabla 5: Ejemplos de NADES sintetizados encontrados en la literatura.

Una característica muy especial es que los NADES pueden ser **hidrofóbicos y biodegradables** de forma simultánea. Los disolventes convencionales hidrofóbicos son tóxicos y no biodegradables, dado que para extracciones líquido-líquido desde fases acuosas se requiere un disolvente hidrofóbico, los NADES son excelentes candidatos para reemplazar disolventes convencionales.

También se considera que los NADES son compuestos **económicos**, esto en comparación con los disolventes eutécticos convencionales debido a que los compuestos de los que se conforman los NADES se encuentran en mayor proporción en el medio ambiente lo que ayuda a disminuir costos, de igual manera que su preparación es más económica en comparación con los líquidos iónicos.

La gran mayoría de los NADES no son más económicos de disolventes convencionales, como por ejemplo tolueno o queroseno. Sin embargo, su baja volatilidad y flamabilidad aseguran un proceso más seguro, por lo cual se requiere una menor inversión, por ejemplo, en contactos anti chispas.

2.4 EFECTO HOFMEISTER

El efecto Hofmeister fue descubierto por el químico alemán Franz Hofmeister en 1888, cuando realizó un experimento utilizando diferentes sales inorgánicas para la observación de la precipitación de una proteína de la clara de huevo la cual es conocida como ovoalbúmina.⁸⁹

Con base en sus experimentos se logró definir un listado de aniones y cationes que tenían la capacidad de reducir o potenciar la precipitación de la ovoalbúmina. A este listado se le dio el nombre de Serie de Hofmeister ⁹⁰ (figura 17). Los iones de la serie están clasificados por dos categorías, los cosmotropicos y los caotropicos.

Los iones cosmotropicos tienen la capacidad de formar fuertes enlaces con el agua los cuales se pueden considerar como superiores a las interacciones agua-agua, por lo que son conocidos como “structure-maker”. Por otro lado, los caotropicos son iones que tienen la capacidad de formar enlaces débiles con el agua, los cuales pueden ser incluso más débiles que las interacciones agua-agua, por lo que estos son llamados como “structure-breaker”.⁹¹

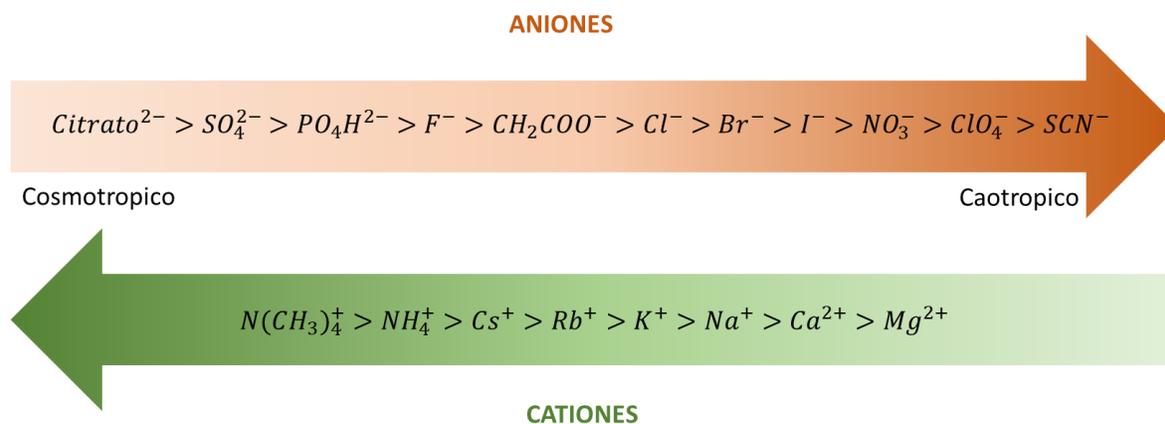


Figura 17: Serie de Hofmeister de aniones y cationes según su carácter cosmotrópico y caotrópico.

Los iones mostrados en figura 17 pertenecen a la llamada serie liotrópica. En las últimas décadas la serie Hofmeister ha sido ampliada en donde se agregaron iones de mayor tamaño que igualmente tienen una capacidad caotrópica y cosmotrópica. Sin embargo, estas nuevas adiciones no juegan un papel en los DES utilizados en este trabajo de investigación.

Una tendencia de la serie Hofmeister para los cationes es su radio iónico. Como se puede observar de la figura 17, el catión más caotrópico tiene el radio iónico más pequeño. Este radio iónico incrementa con el carácter cosmotrópico, con excepción de Ca^{2+} . La comunidad científica todavía no tiene una explicación definitiva entre el carácter caotrópico o cosmotrópico de los cationes y el radio iónico. Sin embargo, la tendencia es clara.

La teoría de Pearson tiene varias similitudes con el efecto Hofmeister. Esta teoría describe el carácter duro o blando de ácidos y bases. Los ácidos y bases duros no son polarizables, mientras los blandos si son polarizables. Como en la serie Hofmeister, la teoría de Pearson también categoriza iones y moléculas según su polarizabilidad. Estas categorías de polarizabilidad en su gran mayoría traslapan con las de los iones según su carácter cosmotrópico o caotrópico.

No se profundiza en la teoría de Pearson, debido a que no se encuentra dentro de la rama de este trabajo de investigación. Sin embargo, se recomienda una comparación de estos fenómenos para trabajos futuros.

Las posiciones de los iones de la serie Hofmeister es relativa debido a que esta depende de la propiedad que se esté analizando, también es importante mencionar que las interacciones con el agua es de suma importancia para este efecto, debido a que la serie resulta de las interacciones ion-agua, agua-agua, agua-superficie, ion-superficie y superficie-superficie.⁹²

Actualmente se ha encontrado que la serie de Hofmeister puede ser observada en distintas propiedades de fases acuosas, como lo son: tensión superficial, conductividad, pH, viscosidad, solubilidad de sales, coeficientes de actividad, concentración micelar crítica (CMC), entre otras.⁹²

El efecto Hofmeister no solamente se encuentra en el área de la investigación de las proteínas, también se le puede encontrar en la extracción de metales desde fases acuosas. En la última década en particular, el uso del efecto Hofmeister en extracciones de metales ha recibido más atención de la comunidad científica.

2.5 MECANISMOS DE EXTRACCIÓN

Los DES, NADES y líquidos iónicos por su naturaleza permiten la extracción de metales desde fases acuosas mediante dos mecanismos distintos. El primer mecanismo consiste en la extracción neutral y el segundo en la extracción por intercambio iónico. Este último mecanismo es exclusivo a los DES, NADES y líquidos iónicos. Estos mecanismos pueden presentarse de manera aislada o combinada.

Los mecanismos de extracción están basados en el principio de electroneutralidad, en donde se establece que las cargas netas de las especies que participan en la extracción sean iguales, por lo que la carga neta de ambas fases debe ser neutra, antes y después la extracción.

2.5.1 EXTRACCIÓN NEUTRAL

Para que la extracción neutral se lleve a cabo, los cationes y aniones deben de ser extraídos simultáneamente.^{93,94} Este mecanismo es de lo más común en extracciones de metales mediante disolventes convencionales.

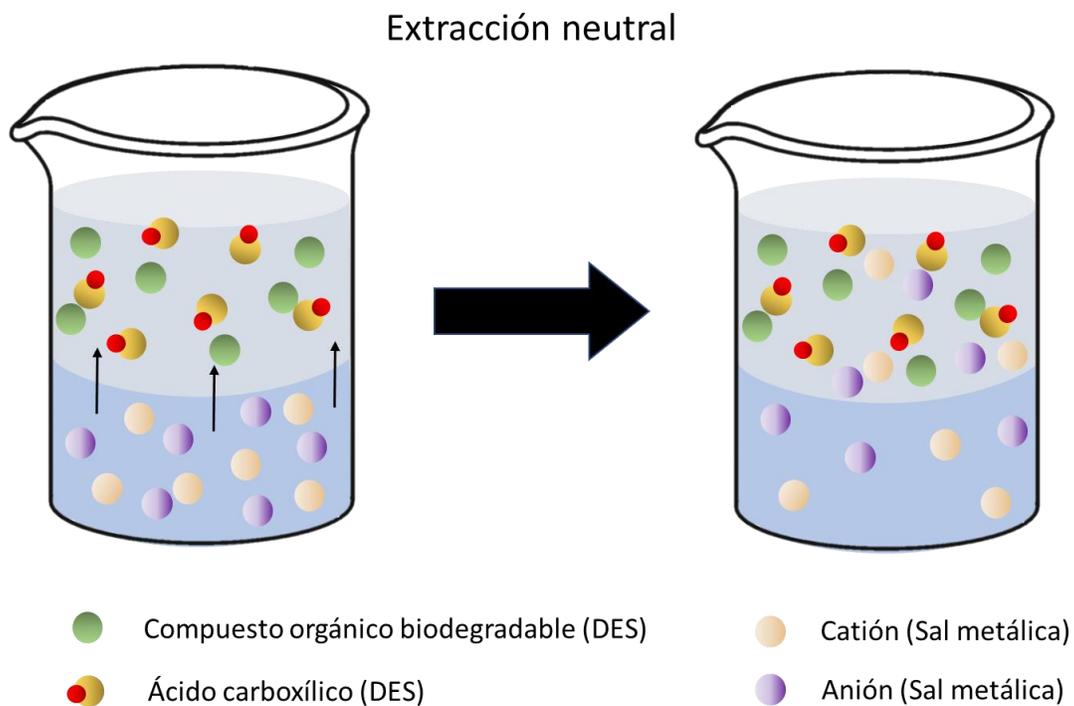


Figura 18: Mecanismo de extracción neutral de sales metálicas con DES.

Una gran cantidad de los NADES son basados en compuestos biodegradables y ácidos carboxílicos. En la figura 18 se puede observar un esquema de la extracción simultánea del catión y anión de la sal, como ejemplo de un NADES común. En la extracción a través de este mecanismo tanto el catión como el anión son transferidos a la fase del disolvente eutéctico natural.

Este tipo de mecanismo también puede ser descrito mediante la ecuación 1.



En donde la X representa al anión de la sal metálica, la M representa al ion metálico, HA hace referencia al ácido carboxílico que conforma al NADES y la B es un compuesto orgánico biodegradable.

De esta forma cuando se realiza la extracción, la sal es transferida hacia la fase orgánica del disolvente eutéctico natural siguiendo el principio de electroneutralidad.

2.5.2 INTERCAMBIO IÓNICO

El mecanismo de intercambio iónico es exclusivo a los DES y NADES. Este mecanismo implica que el catión y el anión no son extraídos simultáneamente al NADES. Si la carga del ion metálico se traslada hacia la fase orgánica del NADES, una carga de la misma magnitud proveniente del NADES debe ser desplazado hacia la fase acuosa.

Como se mencionó anteriormente, este intercambio se basa en el principio de la electroneutralidad debido a que no se pueden generar cargas en las distintas fases. El intercambio iónico es un mecanismo indeseable debido a que produce una degradación del NADES a medida que se extrae el catión metálico o el anión desde la fase acuosa.

En la figura 19 se puede observar el mecanismo de intercambio iónico. En este esquema se muestra un sistema bifásico compuesto por un NADES y una fase acuosa en la cual se encuentra una sal metálica. Al llevarse a cabo la extracción de los cationes se genera una desprotonación del ácido carboxílico, la cual se genera para balancear las cargas que se forman en el intercambio de cationes metálicos.

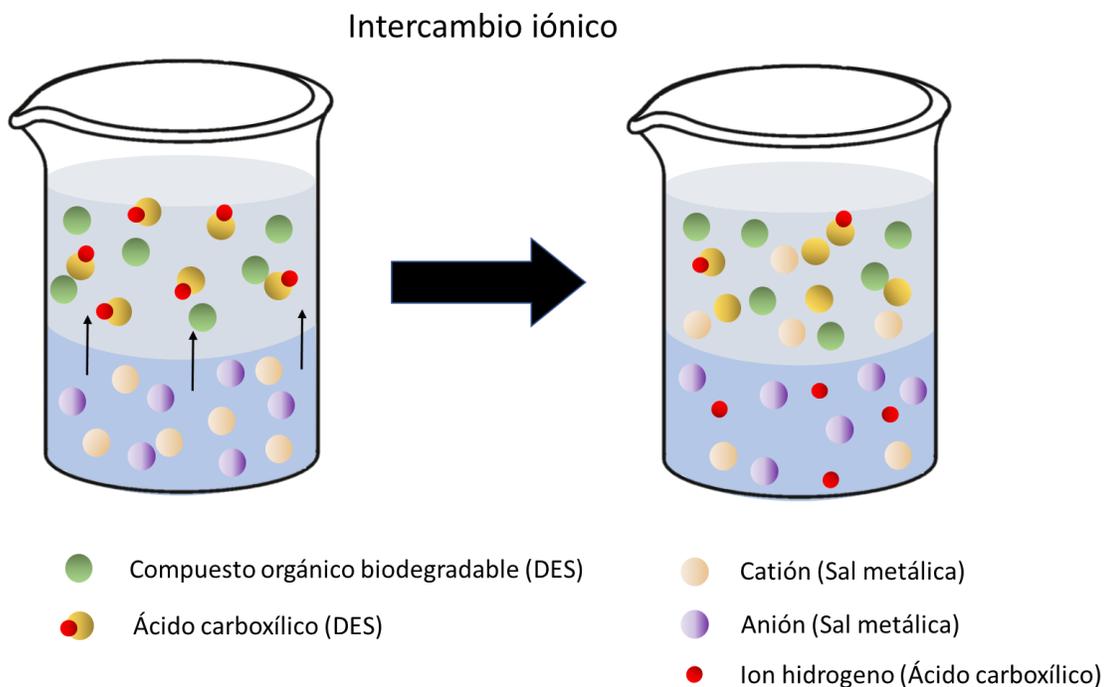
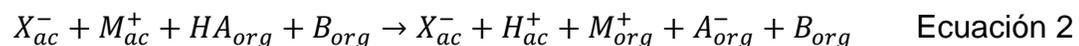


Figura 19: Mecanismo de intercambio iónico de sales metálicas en DES.

De igual manera en la ecuación 2 se muestra como por cada catión metálico que se extrae a la fase del disolvente eutéctico, se transfiere simultáneamente un protón a la fase acuosa, proveniente del ácido carboxílico.

En esta ecuación X representa el anión de la sal metálica, M el catión metálico, B el compuesto orgánico biodegradable y HA es el ácido carboxílico.



Este mecanismo es bastante conocido principalmente en los líquidos iónicos, que es donde se genera más este mecanismo debido a que la gran mayoría de los líquidos iónicos son próticos y tiene la facilidad de transferir alguno de sus cationes y/o aniones de los que están conformados.

El mecanismo de intercambio iónico en líquidos iónicos puede transferir el catión o anión del líquido iónico completo a la fase acuosa por su ionicidad. Sin embargo, en los sistemas de NADES, la transferencia de un protón es energéticamente favorable. Los compuestos en que se conforma el NADES son hidrofóbicos y generalmente no iónico.

Sin embargo, este tipo de mecanismo aún se encuentra en desarrollo para disolventes eutécticos, particularmente los NADES. Por otro lado, este mecanismo puede ocurrir especialmente para los disolventes eutécticos naturales basados en ácidos carboxílicos, cuyos pKa facilita la separación del ion H^+ .

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESIS

La extracción de iones indio puede ser realizada a partir de disolventes eutécticos provenientes de fuentes naturales, de tal forma que sobre estas extracciones pueda verse reflejado el efecto Hofmeister para mejorar la extracción de dicho metal.

3.2 OBJETIVO GENERAL

- ✓ Sintetizar y desarrollar disolventes eutécticos naturales mediante el uso de aceptores y donadores de puentes de hidrogeno que sean biodegradables para su uso en la extracción de indio desde fases acuosas.

3.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- ✓ Desarrollar disolventes eutécticos con base en aceptores y donadores de enlace de hidrogeno que sean hidrofóbicos y biodegradables.
- ✓ Utilizar los NADES sintetizados para extracciones líquido-líquido.
- ✓ Realizar extracciones de indio mediante el uso de NADES.
- ✓ Cambiar el anión de las sales de indio para evaluar el efecto Hofmeister en las extracciones de dicho metal.

4. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describe el método de preparación de los diferentes NADES sintetizados, así como la forma de preparación de las soluciones de indio con base en nitrato de indio, cloruro de indio y sulfato de indio. La última parte de esta sección consiste en el procedimiento de las extracciones que se llevaron a cabo entre las soluciones de indio y el NADES.

4.1 REACTIVOS

Los siguientes reactivos fueron utilizados sin purificación adicional; timol ($\geq 98.5\%$) (Sigma Aldrich), mentol ($\geq 98.0\%$) (Sigma Aldrich), trihexilamina (96%) (Sigma Aldrich), ácido octanoico ($\geq 98\%$) (Sigma Aldrich), nitrato de indio (99.99%) (Sigma Aldrich), cloruro de indio (98%) (Sigma Aldrich), sulfato de indio ($\geq 98.0\%$) (Sigma Aldrich) y lidocaína (Sigma Aldrich).

Agua ultrapura (18.2 M Ω cm) fue obtenida del laboratorio 314 del conjunto E en el Departamento de Alimentos y Biotecnología de la Facultad de Química.

4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología se dividió en 3 etapas, las cuales son descritas con más detalle en los apartados siguientes. Las etapas constan de la síntesis de los disolventes eutécticos naturales y la preparación de las soluciones metálicas, los procesos de extracción de indio, y finalmente el análisis de las muestras con las técnicas de ICP y IC.

En la figura 20 se puede observar un esquema que describe de manera general la metodología experimental que se llevó a cabo en este trabajo de tesis.

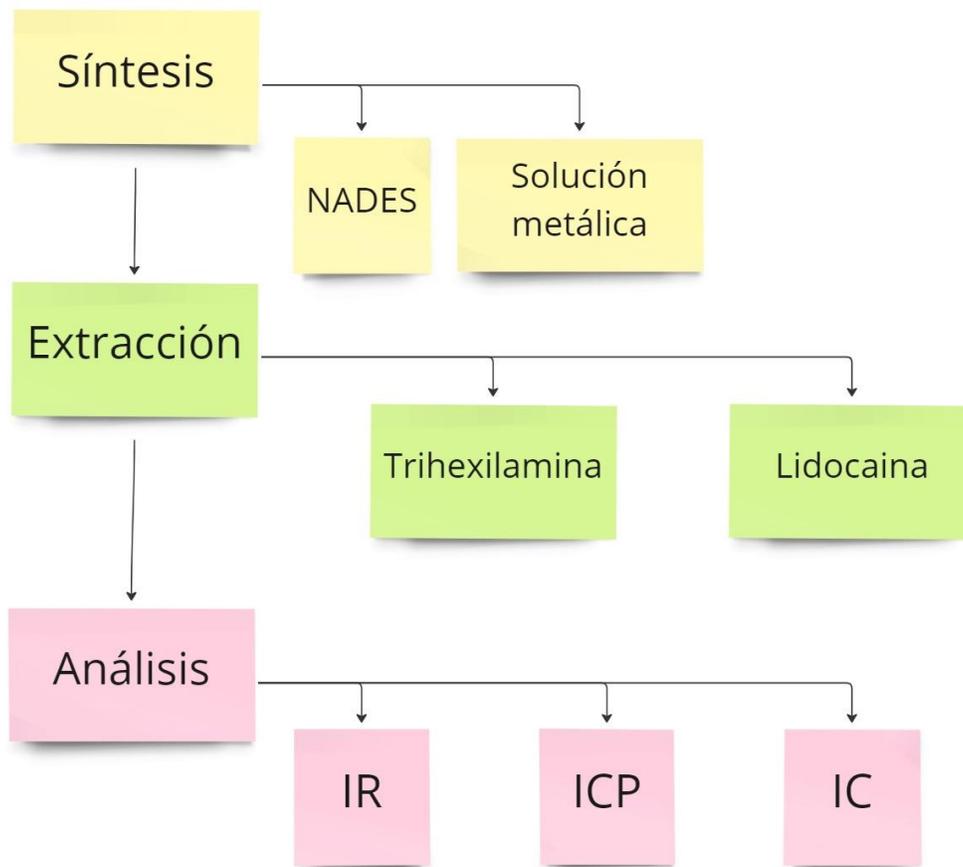


Figura 20: Diagrama general de metodología experimental.

4.3 PREPARACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

Los disolventes eutécticos naturales con base en mentol y ácido octanoico se prepararon en tubos tipo Falcon de 50 mL. El mentol fue calentado en un horno (marca Binder) hasta 60°C para obtener un líquido. Posteriormente el mentol y ácido octanoico fue mezclado con una relación molar de 1:1 utilizando un vortex (Scientific Industries Genie II) por 20 minutos. La mezcla se dejó en reposo por un mínimo de 60 minutos. La formación del NADES fue confirmado utilizando análisis por infrarrojo (IR).

La preparación de los NADES con base en mentol y ácido octanoico con un ligante siguió el mismo procedimiento. Posterior al reposo, se adicionó un ligante (trihexilamina o lidocaína) en una concentración de 100 mM, 200 mM o 400 mM.

La preparación de los NADES con base en timol y ácido octanoico siguió un procedimiento ligeramente diferente. El timol y ácido octanoico fueron adicionados a un tubo tipo Falcon de 50 mL en la relación molar de 1:1. Posteriormente, se calentó la mezcla utilizando un horno (marca Binder) a 40°C por 20 minutos para asegurar la formación del NADES. Subsecuentemente, la mezcla fue agitada mediante un vortex (Scientific Industries Genie II) durante 20 minutos. La mezcla se dejó en reposo por un mínimo de 30 minutos. La formación del NADES fue confirmado utilizando análisis por infrarrojo (IR).

Las soluciones de In_2SO_4 , InCl_3 , $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ fueron preparadas en tubos tipo Falcon de 50 mL en concentraciones de 10 mM, 25 mM y 50 mM con agua ultrapura (18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

4.4 EXTRACCIONES DE INDIO

A un tubo de centrifuga (marca Falcon) se adicionó 2 gramos de NADES y 2 gramos de la solución de nitrato de indio, cloruro de indio o sulfato de indio. La mezcla fue puesta en agitación constante por 20 minutos en un Vortex (Scientific Industries Genie II). Subsecuentemente, la muestra se dejó en reposo por un tiempo de 15 minutos para la separación de fases de forma natural. Posteriormente, la mezcla fue centrifugada en una centrífuga (marca OHAUS) a 4500 rpm por un tiempo de 5 minutos para mejorar la separación de las fases. Posteriormente, las fases fueron separadas utilizando agujas y jeringas desechables.

El análisis de los cationes fue realizado por plasma acoplamiento inducido (ICP) en un equipo Perkin Elmer 8300 DV. El análisis de los aniones se llevó a cabo mediante cromatografía de iones (IC) de la marca Waters.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos que se llevaron a cabo en este trabajo de investigación. Inicialmente se encuentra el análisis de los IR de los NADES sintetizados. Posteriormente se muestra el análisis de las extracciones de los NADES mentol:ácido octanoico y timol:ácido octanoico. Se incluye la adición de ligantes al sistema y como estos influyen en los mecanismos de extracción y el efecto Hofmeister.

5.1 IR DE NADES

Se obtuvieron dos NADES diferentes, conformados por: mentol:ácido octanoico y timol:ácido octanoico en la relación molar 1:1. La formación de estos disolventes se determinó mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo (IR). Esta determinación se realizó mediante la comparación de las bandas características de los compuestos aislados (mentol, timol, ácido octanoico). La aparición de las mismas bandas características de los compuestos significaría la presencia de los mismos grupos funcionales, mientras que la aparición y desaparición de bandas nuevas significarían interacciones nuevas. En la figura 21, figura 22 y figura 23 se encuentran los espectros de IR de los compuestos mentol, timol y ácido octanoico respectivamente.

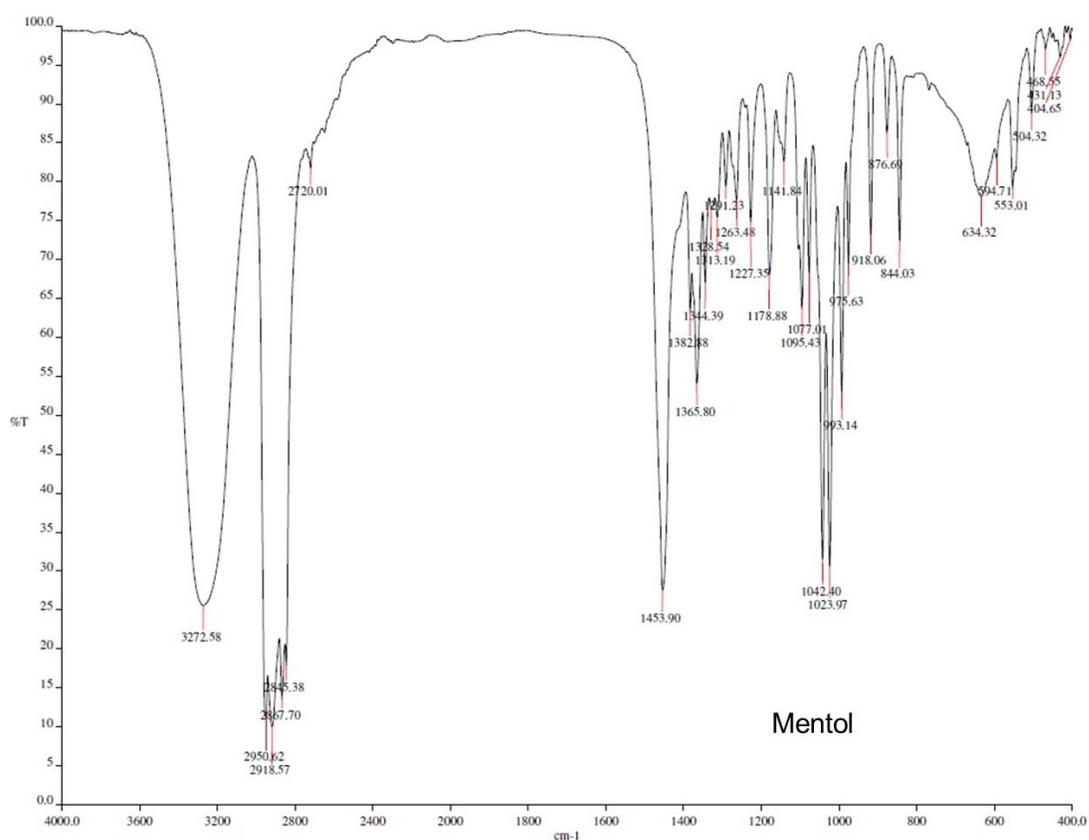


Figura 21: Espectro de infrarrojo de mentol.

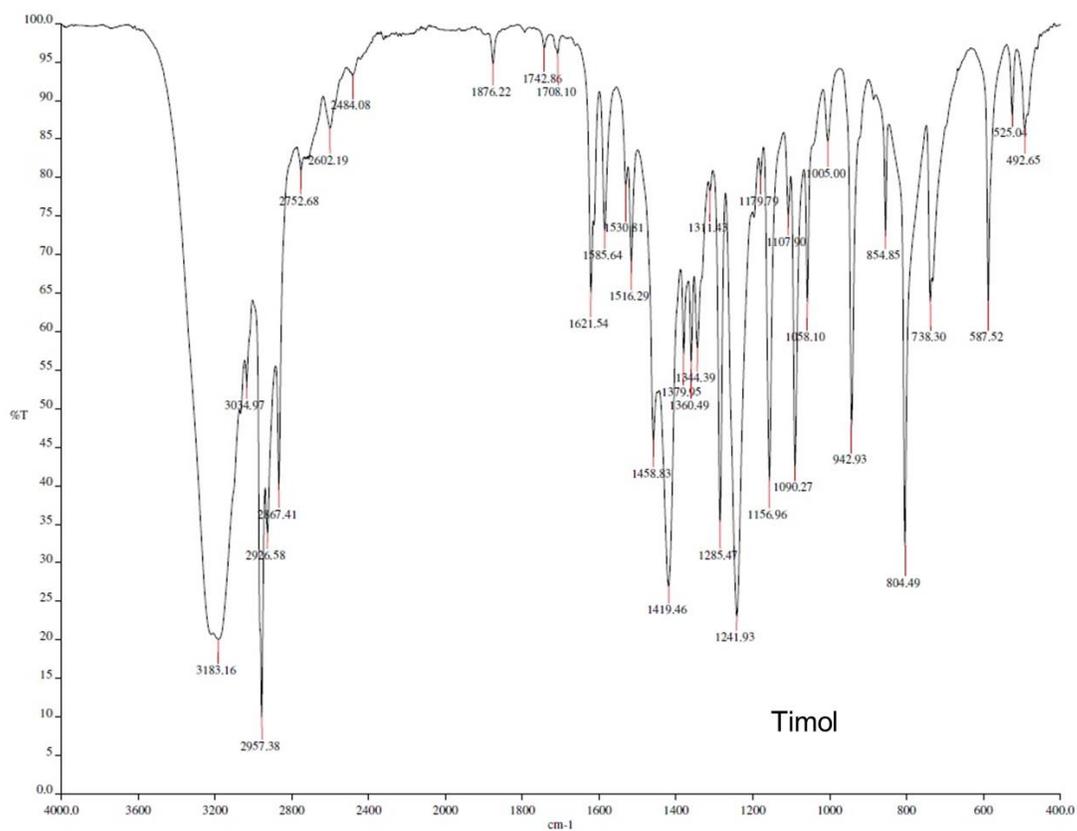


Figura 22: Espectro de infrarrojo de timol.

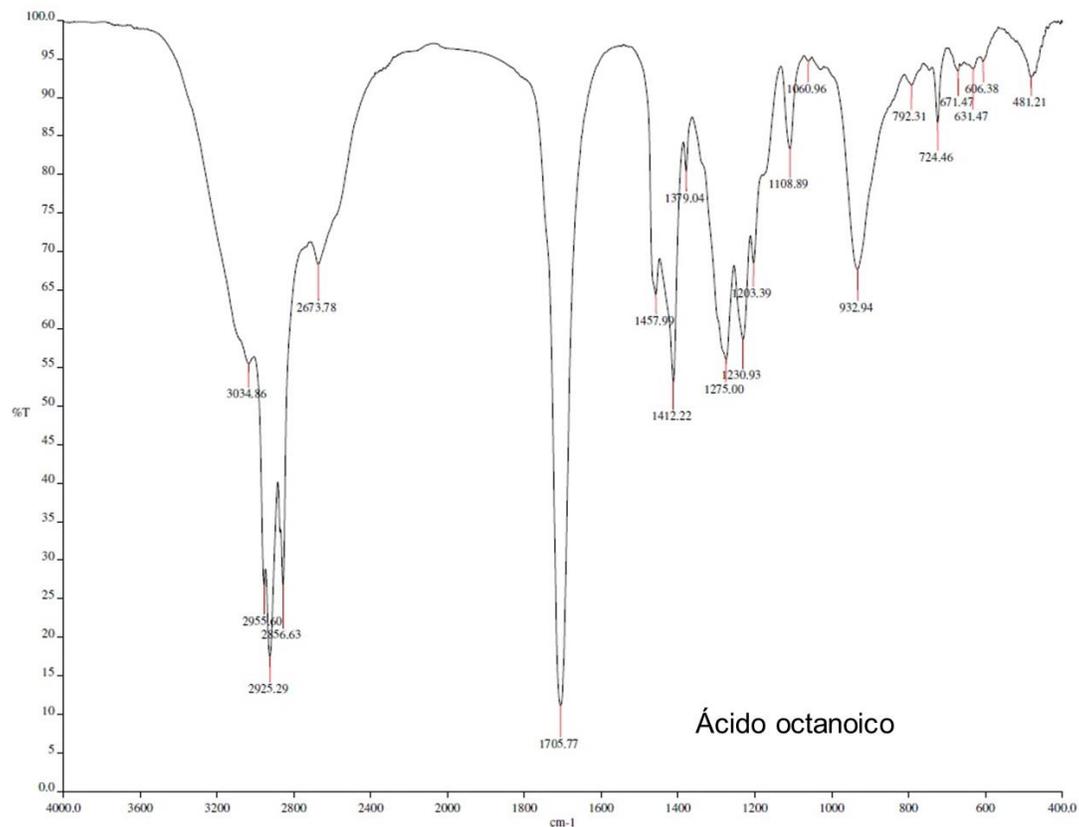
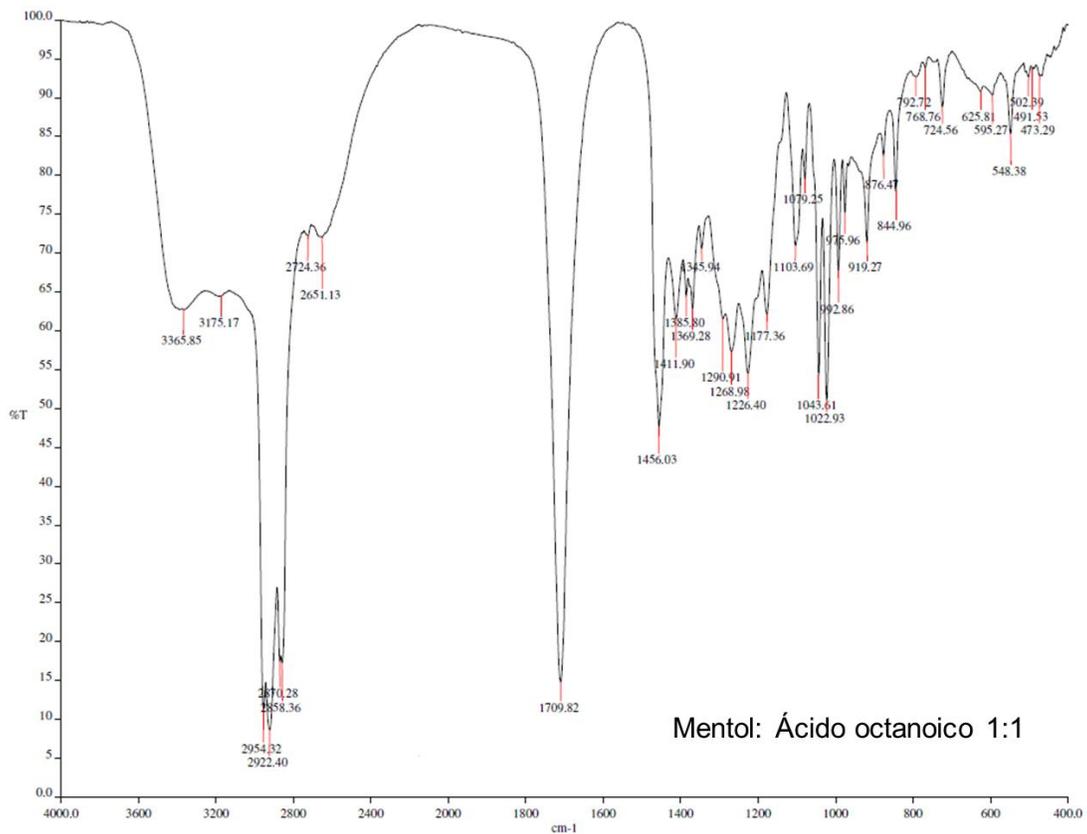


Figura 23: Espectro de infrarrojo de ácido octanoico.

En la figura 24 se observa el espectro IR del NADES de mentol: ácido octanoico 1:1. En el espectro aparece una banda en el número de onda de 3365.85 cm^{-1} con una transmitancia de 63%. Sin embargo, en las materias primas no se presenta esta banda.

También se encuentra que existen algunas bandas en el número de onda de 2724.36 y 2651.13 cm^{-1} con una transmitancia de 75%, las cuales son similares a la del mentol que se encuentra en 2722 cm^{-1} y a la del ácido octanoico que se encuentra en 2673 cm^{-1} . Sin embargo, la transmitancia cambia entre el NADES y las materias primas.



Mentol: Ácido octanoico 1:1

Figura 24: Espectro de infrarrojo del NADES mentol: ácido octanoico.

En la figura 25 se encuentra el IR del NADES timol: ácido octanoico 1:1. En el espectro se puede observar la aparición de una banda en 3411.57 cm^{-1} con una transmitancia de 45%. Esta banda, no se observa en los compuestos individuales que componen al NADES.

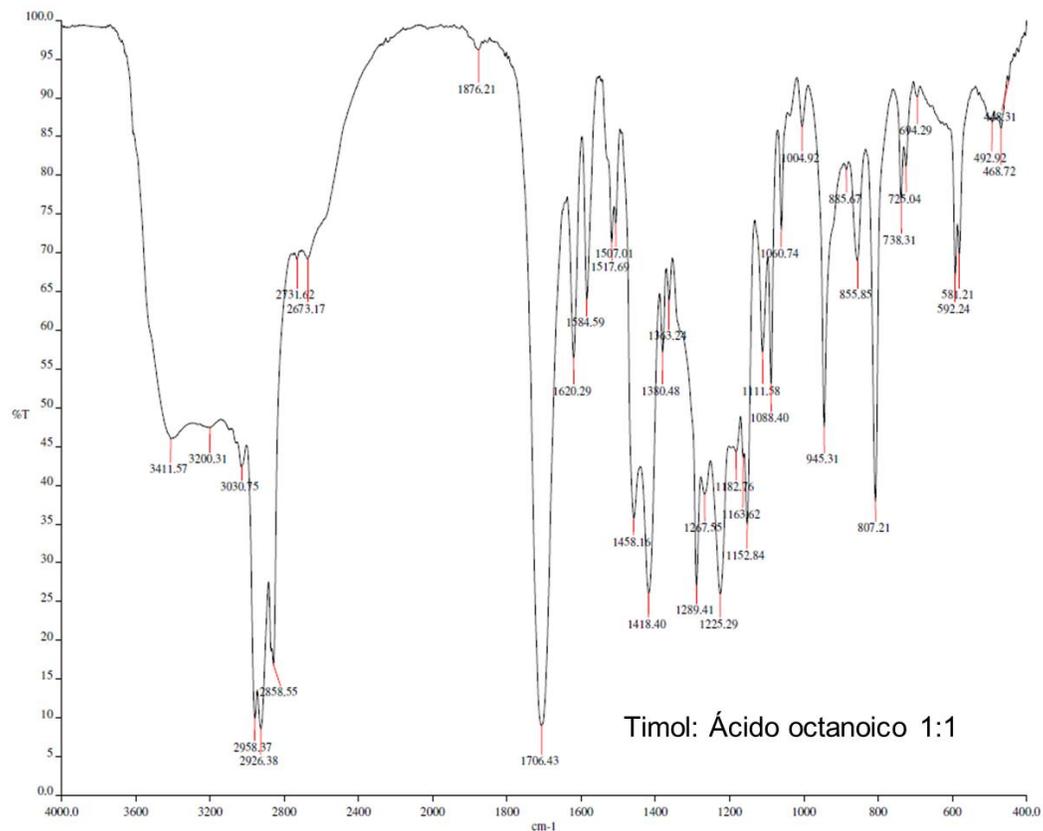
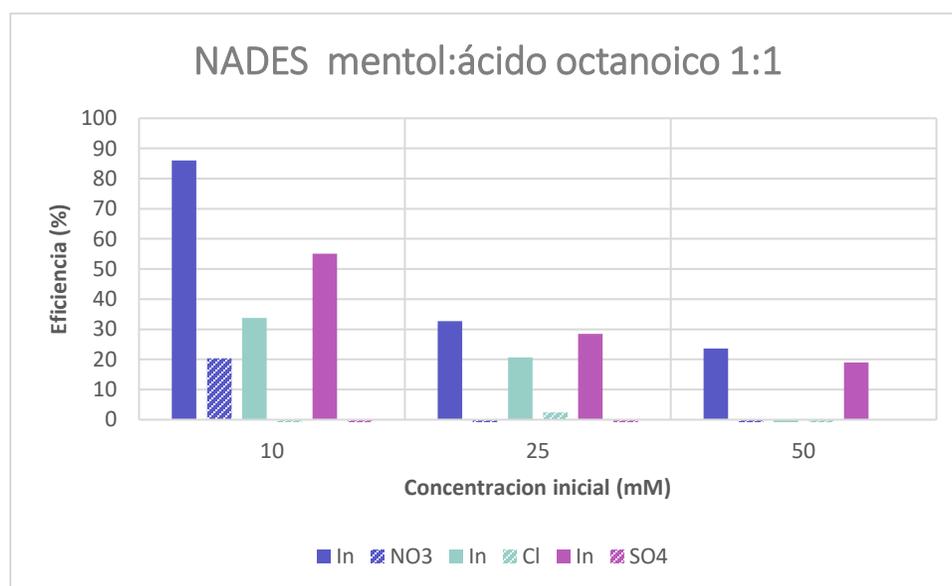


Figura 25: Espectro de infrarrojo del NADES de timol: ácido octanoico.

La aparición de esta nueva banda sugiere que existe una nueva interacción que no existe en los compuestos puros. Esta podría corresponder a la formación de puentes de hidrogeno debido a su posición en el espectro.

5.2 EXTRACCIONES DE INDIO

Con los disolventes sintetizados se realizaron extracciones líquido-líquido utilizando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ con tres concentraciones diferentes: 10, 25 y 50 mM. En la gráfica 1 se muestran los resultados de las extracciones de las diferentes sales de indio mediante el NADES mentol: ácido octanoico. Se muestra que, la concentración más baja resulta en una eficiencia de extracción mayor. Esta tendencia se debe a que el NADES presenta una saturación a concentraciones mayores, la cual impide el aumento de la extracción del ion indio.



Gráfica 1: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de mentol: ácido octanoico 1:1.

Las eficiencias de extracción del indio no siguen el efecto Hofmeister. Como se puede observar, no hay extracción de aniones en la fase orgánica. El efecto Hofmeister solamente puede presentarse por parte de los aniones, dado que el indio es un factor constante dentro de los experimentos y no está presente en la serie Hofmeister, no puede ser tomado en cuenta para tal efecto.

Para futuras investigaciones se propone la realización de experimentos en donde se adicionen otras sales que contengan el mismo anión que la sal de indio, pero que incorporen un catión que se encuentre en la serie Hofmeister. Mediante esta adición se podría estudiar los efectos de los cationes de la serie Hofmeister en la eficiencia de extracción del indio.

En la literatura varias investigaciones describen que la presencia de aniones de nitrato favorece la extracción del catión, mientras el sulfato impide su extracción.^{95,96} En los resultados mostrados en la gráfica 1, esta diferencia no está presente. Únicamente existe una transferencia del anión en la extracción de nitrato de indio en una concentración de 10 mM. La eficiencia de extracción indica que el anión nitrato contribuye en la extracción del indio debido a su carácter caotrópico.

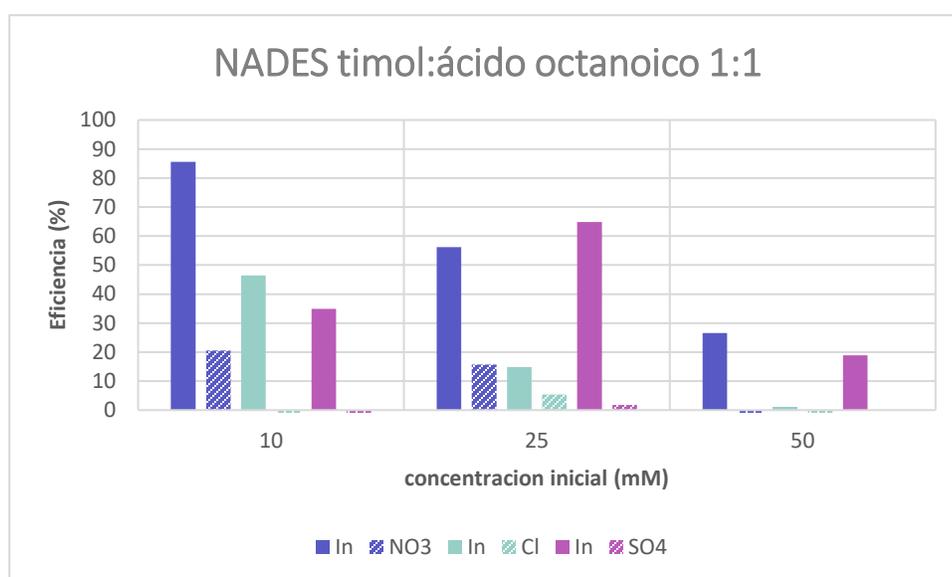
Con InCl_3 , se obtuvo la eficiencia de extracción más baja en todas las concentraciones. Este fenómeno no puede ser explicado con claridad, pero se muestra que las extracciones de indio, con este anión son poco favorables. La extracción en este sistema se lleva a cabo por el mecanismo de intercambio iónico independientemente de la sal utilizada. La diferencia entre las eficiencias de extracción entre catión (In^{3+}) y anión (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , según sea el caso) indica un intercambio catiónico entre la fase orgánica y la fase acuosa. El protón presente en el ácido octanoico se desprende de la fase del NADES manteniendo así la electroneutralidad en la fase acuosa. Esto es posible porque el ácido octanoico tiene un pKa de 4.89 que le permite la separación de su ion hidrógeno.

La desprotonación del ácido fue comprobada mediante una medición cualitativa del pH de la solución acuosa, comprobando que después de realizar la extracción había una disminución en el pH de la solución.

También se realizaron extracciones de sales de indio con un NADES que consiste en timol y ácido octanoico, cuyos resultados se encuentran en la gráfica 2. Al igual que en las extracciones con el NADES de mentol y ácido octanoico, en este sistema existe una ausencia de aniones en la fase orgánica. La falta de la transferencia de estos aniones desde la fase acuosa implica también una ausencia del efecto Hofmeister.

En la gráfica también se destaca que a medida que se incrementa la concentración de la sal de indio, la eficiencia de la extracción de indio disminuye. La extracción más alta se obtuvo con la sal de nitrato de indio y la extracción más baja resultó ser nuevamente con el cloruro de indio, el cual tiene los porcentajes de extracción más bajo en cada una de las concentraciones utilizadas.

Debido a la ausencia de aniones se puede determinar que el mecanismo de extracción es mediante intercambio iónico. Igual al NADES basado en mentol y ácido octanoico, esto puede ser explicado mediante la separación del ion hidrogeno que se encuentra en el ácido octanoico, el cual se traslada hacia la fase acuosa para mantener la electroneutralidad de las soluciones. Este punto fue comprobado cualitativamente mediante mediciones de pH antes y después de la extracción.



Gráfica 2: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de timol: ácido octanoico 1:1.

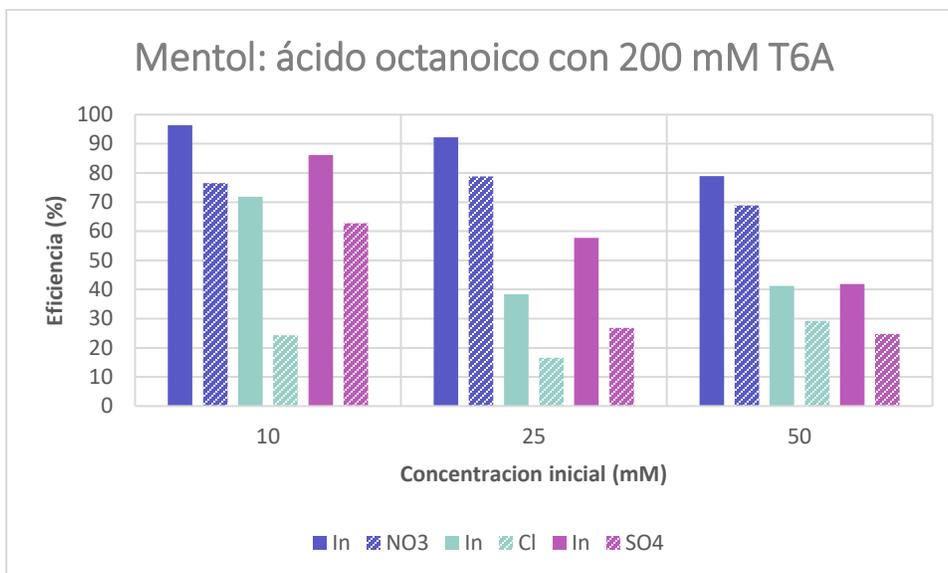
Cabe resaltar que, a una concentración de 25 mM la eficiencia de extracción es más alta con sulfato de indio que con nitrato o cloruro de indio. La extracción superior del indio cuando se utiliza $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ no puede ser explicado por el efecto Hofmeister o Van 't Hoff – LeChatelier. Como se describió en el párrafo anterior, la falta de la extracción de los aniones implica la ausencia del efecto Hofmeister.

Si el efecto Van 't Hoff – LeChatelier jugaría un papel en estas eficiencias, la eficiencia de extracción del In para $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 25 mM debería corresponder con la eficiencia de In para $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ y InCl_3 de 50 mM. Sin embargo, como se puede observar en la gráfica 2, estas eficiencias no son similares. Esta discrepancia implica que este último efecto no influye esta extracción de los iones In^{3+} .

Posiblemente las estructuras moleculares del NADES pueden ser de importancia. Las estructuras moleculares del NADES utilizado en estas extracciones pueden ser consideradas como voluminosas causando impedimento estérico. Este impedimento disminuye la interacción entre el NADES y la sal metálica, la cual es un requerimiento para promover la extracción de la sal metálica desde la fase acuosa al NADES.

A los sistemas anteriores se adicionó trihexilamina como ligante al NADES. En la gráfica 3 se muestra el sistema de mentol:ácido octanoico con trihexilamina en la que se destaca un aumento en la extracción de In^{3+} y de los aniones de cada sal utilizada, en comparación con el sistema sin el ligante.

Aparte del aumento en la extracción de In^{3+} , el ligante también promueve la extracción de los aniones desde la fase acuosa al NADES, por lo cual, causa la presencia del efecto Hofmeister. La eficiencia de extracción más alta de In^{3+} se obtiene a partir de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, seguida por el anión sulfato. Sin embargo, el anión cloruro sigue presentando la eficiencia más baja para la extracción de indio. Con base en la serie Hofmeister, el orden en la eficiencia de la extracción debería ser $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. No existe una explicación clara de esta desviación.



Gráfica 3: Extracciones de In(NO₃)₃, InCl₃, y In₂(SO₄)₃ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de mentol: ácido octanoico 1:1 y con el ligante trihexilamina en una concentración de 200 mM.

La transferencia simultánea de los aniones también resulta en un cambio de mecanismo de extracción. La presencia de los aniones en la fase orgánica comprueba el cambio de intercambio iónico a una extracción neutral.

El mecanismo de extracción neutral es deseado sobre el intercambio iónico porque no degrada al NADES, lo que no solamente hace que el disolvente sea más duradero y eficaz para los procesos industriales, sino también resulta en un costo más económico.

Las eficiencias de extracción de los cationes y aniones muestran la existencia de los dos mecanismos de extracción simultáneamente. Sin embargo, la gran mayoría de los iones son extraídos por el mecanismo de extracción neutral, mientras otra parte sigue siendo por intercambio iónico. Para considerar que la extracción es completamente neutral deberían existir porcentajes de extracción iguales tanto de catión como del anión.

Sin embargo, esto presenta una mejora al sistema anterior, donde el ligante no fue utilizado en las extracciones. No solamente fue posible de aumentar el rendimiento

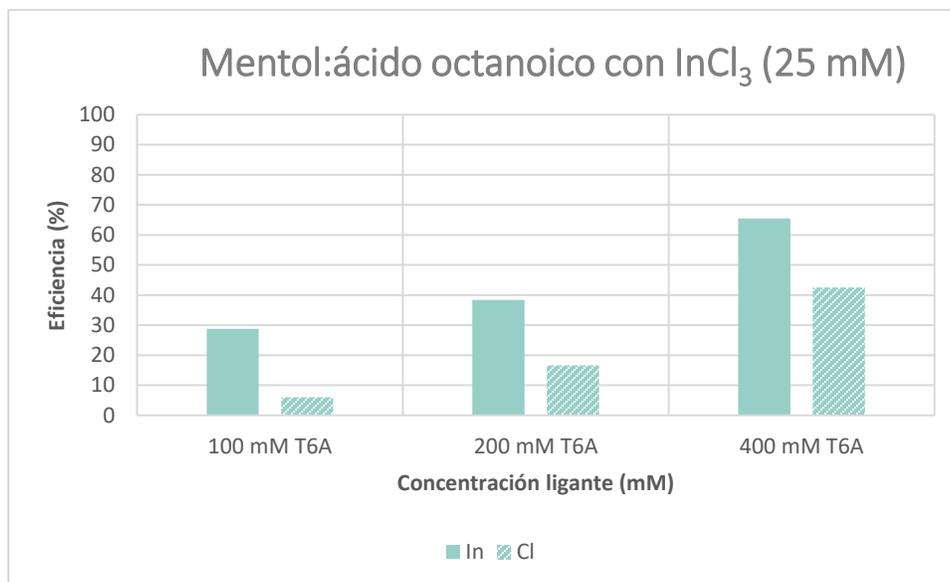
para la extracción de indio, sino también evitar la degradación del disolvente mediante la extracción neutral.

Una explicación de la supresión del intercambio iónico se debe al pKa de la trihexilamina (10.46). Esto supone una interacción ácido-base entre estos componentes donde el ion hidrógeno del ácido octanoico puede enlazarse a la trihexilamina. De esta forma el ion hidrógeno permanece en el NADES en vez de ser transferido a la fase acuosa.

Esto podría llevar a la generación de regiones en donde se presenta un cambio en el NADES teniendo una relación más fuerte entre el ácido octanoico y la trihexilamina que con el mentol. Además, en este caso es energéticamente más favorable la extracción de indio a través del mecanismo de extracción neutral.

En la gráfica 4 se presentan los resultados obtenidos con el ligante de trihexilamina en concentraciones de 100, 200 y 400 mM manteniendo la concentración de la sal InCl_3 constante a 25 mM. Estos experimentos fueron llevados a cabo para determinar la dependencia de la eficiencia de las extracciones de indio en la presencia del ligante.

Un aumento en la concentración del ligante claramente resulta en un incremento de la eficiencia de extracción de ambos cationes y aniones. Sin embargo, algo particular de este sistema es que sin importar la cantidad utilizada de trihexilamina, se puede observar que la diferencia entre la extracción del anión y el catión se mantiene igual en cada una de las concentraciones de trihexilamina.



Gráfica 4: Extracción de InCl_3 a 25 mM utilizando en NADES mentol: ácido octanoico 1:1 con la adición del ligante trihexilamina a diferentes concentraciones (100mM, 200 mM y 400 mM).

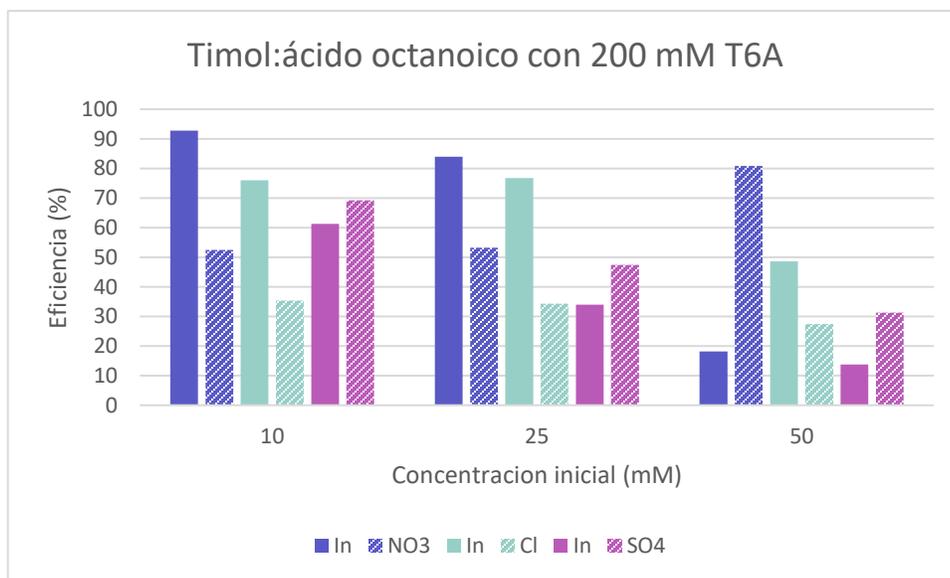
Por esta razón, la concentración de este ligante puede ser utilizada para influir el mecanismo de extracción. Una concentración más alta provoca la extracción por el mecanismo de extracción neutral, mientras una baja concentración resulta en una extracción por el mecanismo de intercambio iónico. La trihexilamina al ser un compuesto con pares libres en su átomo nitrógeno es capaz de suprimir el intercambio iónico, absorbiendo el hidrogeno que se desprende del ácido octanoico.

Este sistema presenta dos puntos importantes a considerar, con el ligante de trihexilamina se logra aumentar la extracción en el sistema y también se suprime gran parte del intercambio iónico. Por otro lado, el sistema se podría considerar poco eficiente ya que solo se logra obtener un 65% de extracción de indio. Cuando se utiliza 400 mM de ligante.

Sin embargo, debido al efecto Hofmeister se puede alcanzar eficiencias más altas con nitrato de indio y sulfato de indio. El aumento en la eficiencia de extracción entre 200 mM y 400 mM de ligante presente en el NADES es 1.67 veces. Dado que ya se logra una eficiencia de entre 78.8% y 96.3% por la extracción de indio, es probable

que se pudiese alcanzar una eficiencia cerca de 99% aumentando la concentración de la trihexilamina presente.

En la gráfica 5 se muestran las extracciones realizadas con la adición de trihexilamina como ligante al sistema de timol: ácido octanoico. Se observa un aumento en la extracción de In^{3+} y de los aniones de las sales utilizadas, en comparación con el sistema sin ligante.



Gráfica 5: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de timol: ácido octanoico 1:1 con el ligante trihexilamina en una concentración de 200 mM.

El ligante de trihexilamina de igual manera que en el sistema de mentol: ácido octanoico, promueve la extracción de los aniones hacia la fase del NADES, por lo que es posible observar el efecto Hofmeister. Sin embargo, al aumentar la concentración de la sal a 50 mM la extracción de indio disminuye, además de aumentar la extracción de los aniones de las sales de indio. Las bajas eficiencias de indio pueden deberse a un efecto de saturación del NADES debido a la gran cantidad de aniones que se intenta transferir a la fase del NADES.

No existe una clara relación entre el tipo de sal de indio, ni la concentración y el mecanismo de extracción de los iones de indio. A bajas concentraciones la cantidad de sulfato extraído es similar o superior al nitrato. Esto es una clara desviación del

efecto Hofmeister. La literatura menciona que por su posición en la serie Hofmeister, la presencia del nitrato favorece la extracción de catión metálico.

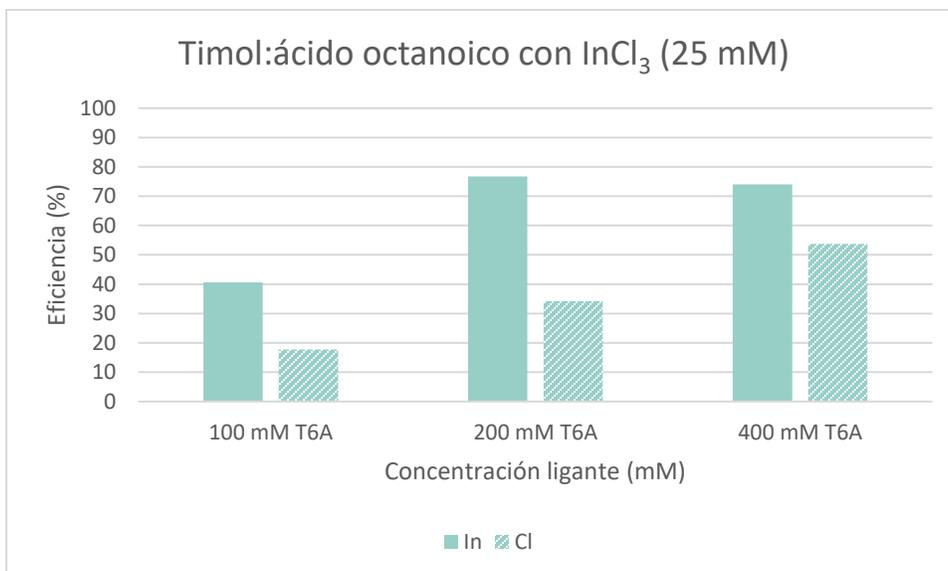
En este trabajo por primera vez se investigó la presencia del efecto Hofmeister en NADES. Se espera que un futuro trabajo de investigación se centre en la influencia de ligantes y el NADES en el efecto Hofmeister. Esta investigación podría proporcionar más información sobre los diferentes ligantes y NADES que se pueden emplear en la extracción de metales relevantes para la minería urbana. En particular este trabajo también podría enfocarse en la optimización de posible diseño de proceso.

En el caso de la concentración de 50 mM se observa un cambio de mecanismo de nitrato de indio, pasando a ser por intercambio iónico, específicamente aniónico. El aumento del anión nitrato puede estar relacionado con el efecto Van 't Hoff – LeChatelier, puesto que el aumento en la eficiencia de extracción del nitrato es conforme a la concentración inicial de la sal de indio.

Este cambio de mecanismo es poco conveniente para procesos a gran escala, debido a la degradación del NADES. Además, la poca eficiencia que presenta el sistema para la extracción de indio indica efectos de saturación. La presencia del anillo aromático en timol en comparación con el mentol aparentemente previene una mayor extracción del indio.

En la gráfica 6 se presentan los resultados obtenidos con el ligante de trihexilamina en diferentes concentraciones (100mM, 200 mM, 400 mM). Estos experimentos fueron realizados con cloruro de indio a una concentración constante de 25 mM.

El aumento en la concentración del ligante resulta en un incremento en la extracción del indio. Además, se observa que el ligante tiene un punto máximo de extracción en 200 mM que es donde se presenta la extracción más alta de indio. Este resultado es consistente con los resultados obtenidos en la gráfica 4. En esta gráfica se puede ver que existen efectos de saturación en el NADES. Un aumento del ligante trihexilamina no contribuye a una mayor extracción, el cual indica que un cierto límite a la extracción de iones de indio existe.



Gráfica 6: Extracción de InCl₃ a 25 mM utilizando en NADES timol: ácido octanoico 1:1 con la adición del ligante trihexilamina a diferentes concentraciones (100mM, 200 mM y 400 mM).

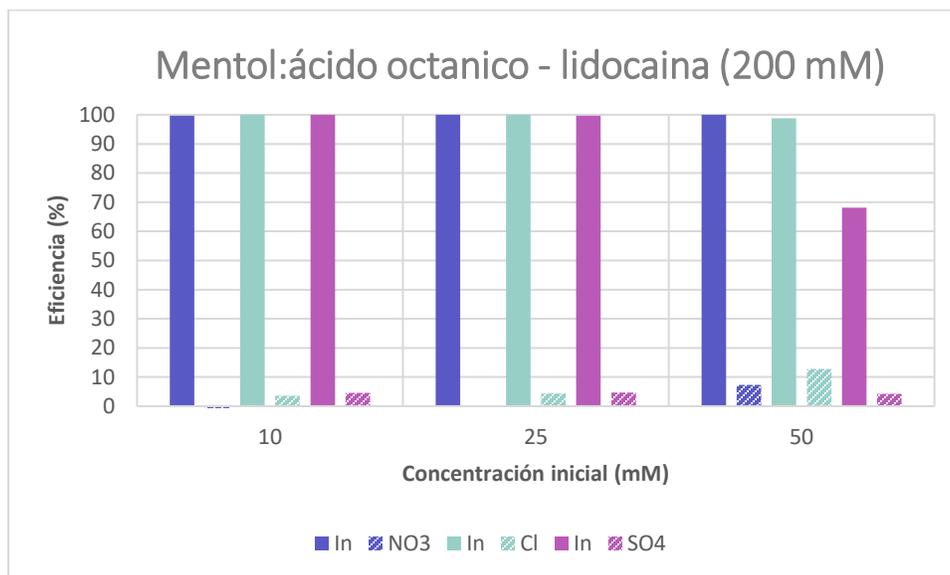
Con el uso de trihexilamina a una concentración de 400mM únicamente se aumenta la extracción de cloruros, promoviendo un mecanismo de extracción neutral puesto que al ser comparados los resultados de 200mM y 400 mM de trihexilamina solo se encuentra un aumento significativo de iones cloruro.

El aumento de concentración del ligante puede ser utilizado para influir sobre el mecanismo de extracción del cloruro de indio, provocando el aumento en la extracción neutral. Esto puede deberse a que la trihexilamina al ser una base de Bronsted tiene la capacidad de suprimir el intercambio iónico, al unirse con el protón que se desprende del ácido octanoico.

Con el objetivo de aumentar la eficiencia de extracción para todas las sales de indio, se utilizó lidocaína como alternativa a la trihexilamina como ligante.

Al contrario de la trihexilamina, la lidocaína es ligeramente soluble en agua. En casos de purificación de agua esta solubilidad puede ser problemática. Sin embargo, la lidocaína es biodegradable y con tiempo desaparecería del agua. Por otro lado, en procesos de minería urbana, esta agua puede ser reutilizada, por lo cual esta solubilidad no causa problemas o afectaciones especiales al proceso.

Los resultados obtenidos de estos experimentos se encuentran en la gráfica 7.



Gráfica 7: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de mentol: ácido octanoico 1:1 con el ligante de lidocaína en una concentración de 200 mM.

Como se observa en la gráfica, las eficiencias son considerablemente más altas en las concentraciones de 10mM y 25 mM independientemente de la naturaleza de anión de la sal de indio. La extracción más baja se obtuvo con el sulfato de indio en una concentración de 50 mM. Esto es el resultado a que el sulfato de indio presenta el doble de la cantidad de indio, la cual satura al NADES, impidiendo una mayor extracción.

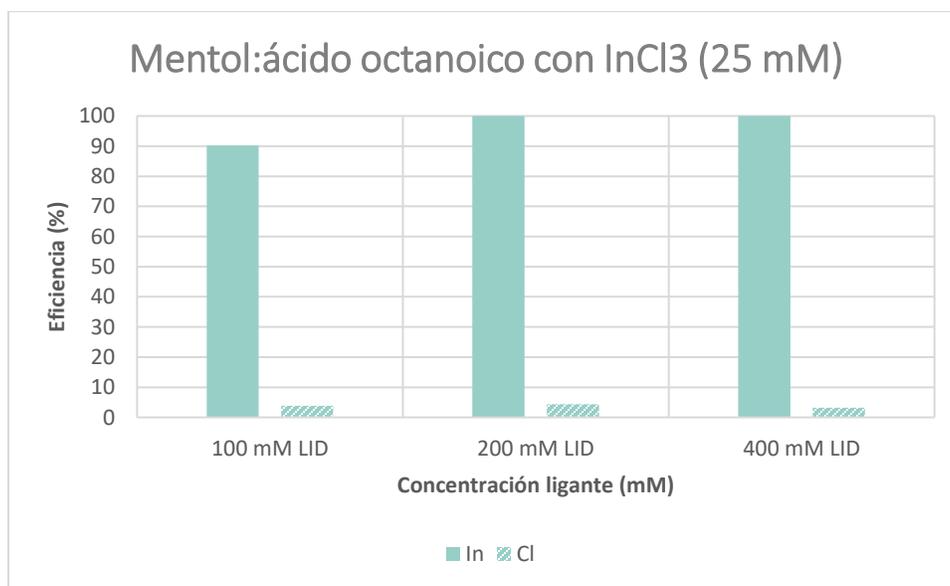
La casi nula extracción de aniones resulta en una ausencia del efecto Hofmeister, igual a la extracción de las sales de indio sin ligante, en estos experimentos no se puede observar la presencia del efecto Hofmeister.

Sin embargo, por la falta de transferencia de aniones al NADES, no se puede influir la eficiencia de extracción del metal indio a través del efecto Hofmeister. Una posible causa de esta falta de transferencia se puede encontrar en el pKa (7.9) de la lidocaína. La neutralidad de la lidocaína impide que tenga un carácter ácido o básico. Esto resulta a que el protón no puede ser enlazar con el ligante como fue el caso con el ligante trihexilamina. Por esta razón la lidocaína promueve un

mecanismo por intercambio iónico al ser incapaz de formar un enlace con el ion hidrogeno.

Esto es muy similar a lo obtenido en el sistema sin ligante, en donde los mecanismos de extracción en todas las sales son por intercambio iónico. Sin embargo, la adición de la lidocaína beneficia a la extracción al punto de obtener la extracción muy cercana al 100% de extracción, independientemente del anión utilizado.

Con el sistema compuesto del ligante de lidocaína (LID) en las concentraciones de 100, 200 y 400 mM (gráfica 8) se encuentra que este ligante permite que el ion indio sea capaz de trasladarse hacia la fase orgánica con mayor eficiencia, por lo que se observan porcentajes de extracción mayores en cualquiera de las concentraciones utilizadas de lidocaína.

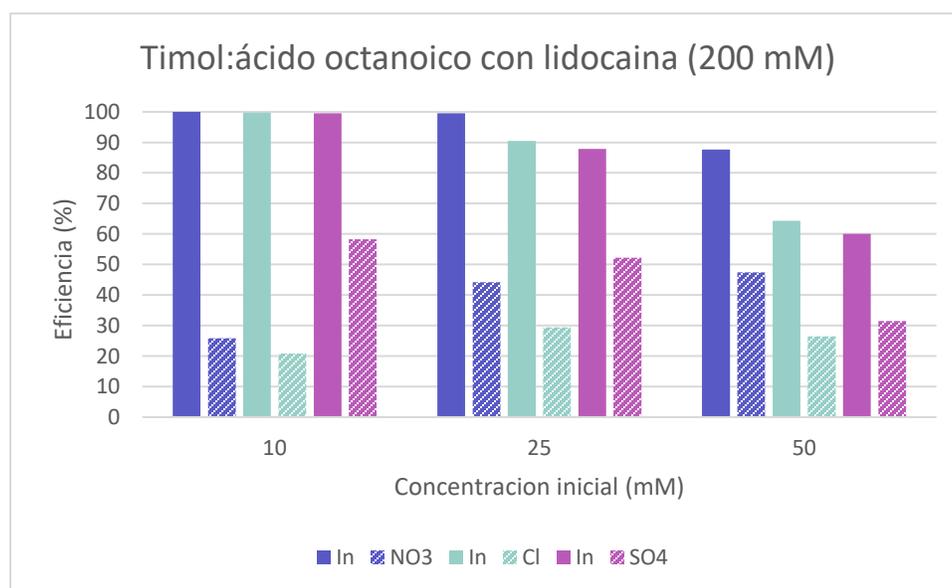


Gráfica 8: Extracción de InCl_3 a 25 mM utilizando en NADES mentol: ácido octanoico 1:1 con la adición del ligante de lidocaína a diferentes concentraciones (100mM, 200 mM y 400 mM).

Por otra parte, con el uso del ligante de lidocaína se obtiene una extracción muy baja de iones cloruro y muy alta de iones de indio. Esta discrepancia implica una extracción que se lleva a cabo por el mecanismo de intercambio iónico.

Además, un cambio en la concentración del ligante de lidocaína no puede influir el tipo de mecanismo de extracción. Es posible que la influencia en el tipo de mecanismo de extracción únicamente se puede lograr utilizando un ligante con un pKa superior (más básico). Sin embargo, se requiere más investigación en esta área para estudiar si existe alguna tendencia entre el pKa del ligante y el mecanismo de extracción.

El mismo ligante de lidocaína fue utilizado para promover la extracción de indio al NADES timol: ácido octanoico. Los resultados se encuentran en la gráfica 9. La eficiencia de extracción del ion indio aumenta considerablemente hasta un 100% a bajas concentraciones.



Gráfica 9: Extracciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, InCl_3 , y $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones (10 mM, 25 mM y 50 mM) con el NADES de timol: ácido octanoico 1:1 con el ligante lidocaína en una concentración de 200 mM.

En las concentraciones superiores existen efectos de saturación. La eficiencia de extracción de indio disminuye hasta 65% para el sulfato de indio a una concentración de 50 mM. Estos efectos también fueron observados cuando trihexilamina fue utilizada como ligante.

La gran diferencia entre los NADES basados en timol y en mentol, manteniendo igual el ácido octanoico, es la transferencia de aniones desde la fase acuosa al NADES. Al contrario, al NADES basado en mentol, el NADES basado en timol extrae una mayor cantidad de aniones desde fases acuosas.

Este resultado es sorprendente, debido a las similitudes entre las estructuras moleculares entre mentol y timol los cuales se pueden observar en la figura 26. El timol contiene un anillo aromático, mientras el mentol es un compuesto cíclico y no aromático.

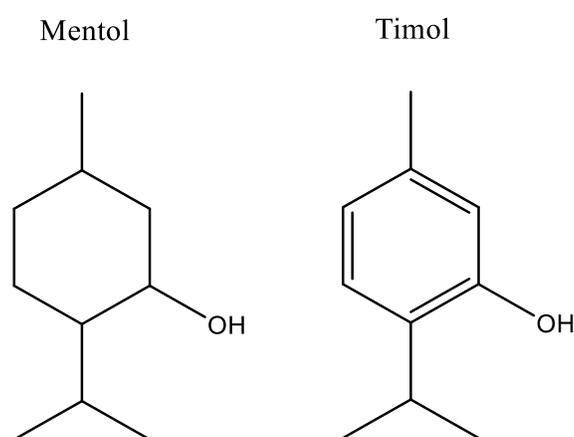


Figura 26: Estructuras químicas de mentol y timol.

El anillo aromático contribuye a la estabilidad del compuesto, por lo cual su pKa es diferente a la de mentol. El pKa de timol es 10.62, mientras el pKa de mentol es 19.55. El valor de 10.62 no puede ser considerado como ácido, sin embargo, la correlación más lógica es que el pKa juega un papel en el mecanismo de extracción. Los resultados obtenidos por este NADES están en concordancia con los obtenidos con mentol: ácido octanoico en la presencia del ligante trihexilamina, el cual también exhibe un pKa más bajo.

También al considerar el logaritmo del coeficiente de partición de los compuestos de trihexilamina (7.29) y lidocaína (3.40), encontramos que la trihexilamina es un compuesto mucho más hidrofóbico que la lidocaína. Esto indica que la trihexilamina se encontrará en una mayor cantidad en la fase orgánica que en la fase acuosa.

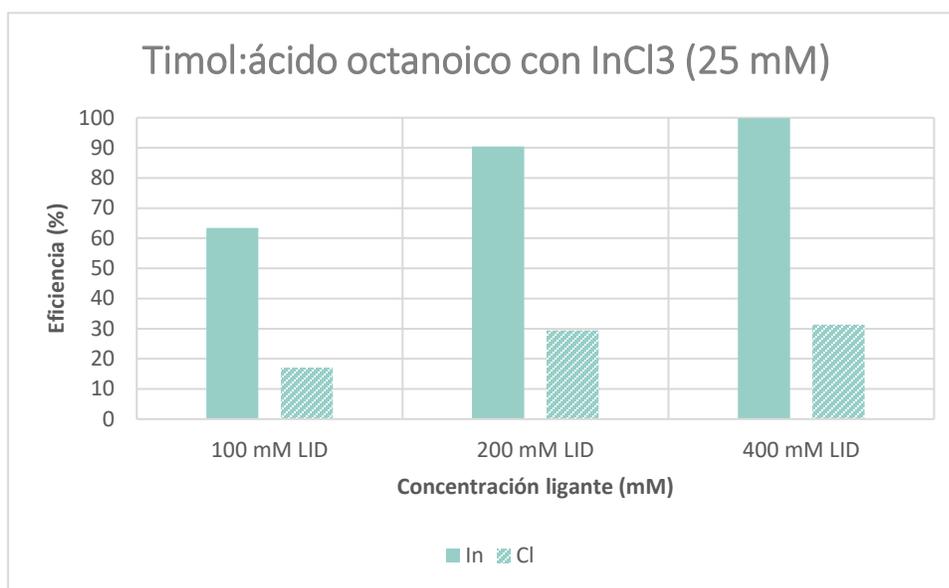
También se observa que existen diferencias entre los mecanismos de timol y mentol debido a su estructura química. El mentol tiene una estructura tipo alifática, y el timol tiene una estructura aromática. Esta característica estructural influye en el pKa de ambos compuestos. El timol tiene mayor capacidad para ceder un protón, mientras que el mentol carece de esta capacidad. Esto supone que el intercambio iónico mediante un protón que pasa a la fase acuosa está más favorecido en el timol.

La adición de la lidocaína resulta en la extracción de aniones desde la fase acuosa, la cual permite la aparición del efecto Hofmeister. Se puede visualizar el efecto Hofmeister principalmente en las concentraciones de 25 mM y 50 mM en donde se puede ver el descenso de extracción según la serie Hofmeister (nitrato > cloruro > sulfato). La capacidad de extracción en una concentración de 10 mM es tan grande, que independientemente del anión se alcanza un 100% de extracción de indio.

Aunque se presenta una transferencia de aniones al NADES, esta no es suficiente para mantener electroneutralidad. El ion indio es extraído por una combinación de los mecanismos de intercambio iónico y de extracción neutral.

En la gráfica 9 se observa que a medida que se aumenta la concentración del ligante de lidocaína, la extracción del ion nitrato puede aumentar hasta una eficiencia del 100%. También cabe destacar que, aunque se aumenta la extracción de indio, el anión cloruro no logra aumentar su extracción con el aumento de concentración de lidocaína, manteniéndose igual en cada concentración.

El mecanismo de extracción está dado por una mezcla de intercambio iónico y extracción neutral, pero la extracción neutra es pequeña por lo que predomina el intercambio iónico. Esto puede deberse a que el pKa del timol (10.62) al ser un valor alto logra suprimir un poco más el intercambio iónico teniendo efecto similar al que produce la trihexilamina.



Gráfica 10: Extracción de InCl₃ a 25 mM utilizando en NADES timol: ácido octanoico 1:1 con la adición del ligante de lidocaína a diferentes concentraciones (100mM, 200 mM y 400 mM).

La concentración del ligante está relacionada con la eficiencia de extracción de indio. Sin embargo, esta no se puede utilizar para invertir el mecanismo de extracción. El cual, si es extrapolado a concentraciones más altas, se observaría el mismo efecto, teniendo una extracción baja del anión, similar a las mostradas en la gráfica 10. Desde un punto de vista de la implementación a una escala mayor no tiene caso aumentar aún más la concentración del ligante con el objetivo de influir mecanismo de extracción.

La diferencia entre las eficiencias de extracción al utilizar trihexilamina y lidocaína como agentes complejantes puede tener distintas razones. La extracción no solo depende de los ligantes en una fase o en otra, sino que influyen también la capacidad de formación de complejos y la afinidad de estos complejos hacia la fase orgánica.

La afinidad de la lidocaína hacia el timol puede ser explicada mediante el carácter molecular, puesto que la lidocaína y el timol tienen en sus estructuras anillos aromáticos, los cuales presentan interacciones π - π . En cambio, con la trihexilamina

solo se encuentran presentes interacciones dipolo-dipolo, interacciones de van der Waals y puentes de hidrogeno. Esta interacción adicional provoca que la lidocaína coordinada al indio se encuentre en mayor cantidad en la fase orgánica.

Otra razón podría ser al impedimento estérico de la trihexilamina. Al tener tres cadenas alquílicas de seis carbonos, es más difícil que forme compuestos de coordinación debido a la repulsión entre cadenas y acomodos moleculares menos estables.

En cambio, la lidocaína también es una amina terciaria con dos grupos etilo y un grupo mucho más grande conformado por diversos grupos funcionales, tal como se muestra en la figura 27. La estructura de la lidocaína le confiere una mayor facilidad para formar complejos en la región de la amina, lo que indica que los complejos metálicos con la lidocaína tienen alta probabilidad de ser más estables y su formación es más abundante en el sistema. Una vez formados, pueden transferirse a la fase acuosa mediante el mecanismo mencionado anteriormente (intercambio iónico).

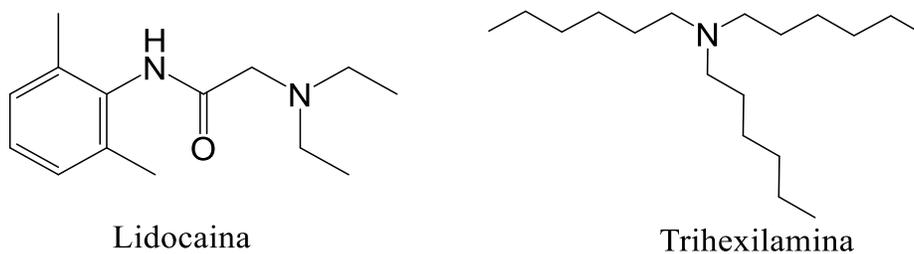


Figura 27: Estructuras químicas de los ligantes de lidocaína y trihexilamina.

5.3 CONSIDERACIONES PARA UN POSIBLE PROCESO DE MINERÍA URBANA

Los NADES estudiados en este trabajo de investigación tienen la potencia de ser utilizados en procesos de extracción líquido-líquido. Estos pueden ser empleados en el sector de la minería urbana. No solamente tienen estos disolventes como ventaja que son considerados como biodegradable, sino también pueden ser utilizados para controlar la apariencia del efecto Hofmeister.

El ligante al parecer puede contribuir al mecanismo de extracción. En algunos casos estudiados en este trabajo de investigación la concentración del ligante presente en el NADES puede cambiar el mecanismo de intercambio iónico al mecanismo de extracción neutral. Este último es considerado como una ventaja debido a que no ocurre la degradación del NADES.

Al contrario, a otros disolventes novedosos, estos NADES probablemente son más fácil de restaurar. Cuando el intercambio iónico ocurre con otros disolventes novedosos, una parte del disolvente, por ejemplo, un ion en el caso de líquidos iónicos es transferido a la fase acuosa. En este caso es más difícil de restaurar el disolvente, debido a que se requiere la adición del ion completo. Este proceso es considerado demasiado costoso. Sin embargo, las mediciones cualitativas del pH de la fase acuosa indica la transferencia de un protón desde el NADES a la fase acuosa, en el caso que ocurre un intercambio iónico. Por esta razón el NADES puede ser fácilmente restaurado adicionando una cantidad menor de ácido al NADES.

La facilidad de restaurar el NADES en caso de extracción de iones metálicos de interés es una gran contribución a la posible implementación de estos en procesos de extracción líquido-líquido de metales. Además, el mecanismo de extracción juega un papel menor desde un punto de vista económico.

Otro punto importante desde un punto de vista del desarrollo de procesos es la presencia o ausencia del efecto Hofmeister en los sistemas desarrollados para la extracción de In^{+3} . Por primera vez fue demostrado que dos NADES con estructuras moleculares similares pueden resultar en dos diferentes mecanismos de extracción.

Debido a que en uno de estos casos el anión no es extraído hacia el NADES, el efecto Hofmeister es ausente. Esta ausencia proviene una herramienta adicional en el diseño de un proceso de extracción líquido-líquido de metales desde fases acuosas.

A escala industrial, y en particular la minería urbana, es común que se utilicen medios ácidos para disolver las sales correspondientes a metales de interés. Estos pueden provenir de minerales o de procesos de recolección para su reciclaje. En la mayoría de estos procesos se utiliza ácido sulfúrico debido a su costo más económico. El ácido nítrico generalmente tiene un costo más elevado.

Desde el punto de vista ambiental, ningún ácido es benéfico para el medio ambiente. Sin embargo, el uso del ácido nítrico es considerado de menor impacto en comparación con el uso del ácido sulfúrico.

El problema es que el efecto Hofmeister causa generalmente una menor eficiencia en la extracción del ion metálico de interés cuando su anión es sulfato. Entonces, desde un lado se puede bajar los costos del proceso empleando ácido sulfúrico, al otro lado se dificulta su posterior extracción.

La posibilidad de promover la ausencia del efecto Hofmeister es una herramienta que puede ser utilizado para mantener el uso de ácido sulfúrico sin el impedimento en la posterior extracción del ion metálico.

6. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se sintetizaron dos NADES hidrofóbicos y biodegradables basados en los compuestos mentol, timol y ácido octanoico. Estos fueron utilizados para llevar a cabo extracciones líquido-líquido de In^{3+} a partir de disoluciones desde fases acuosas.

En los dos NADES utilizados se obtuvieron eficiencias de extracción bajas para las sales de indio (nitrato, cloruro y sulfato). Los iones de indio fueron extraídos a través del mecanismo de extracción de intercambio iónico. Sin embargo, el uso de los ligantes trihexilamina y lidocaína mejora considerablemente el rendimiento de las extracciones. hasta en un 99.9%.

Cuando la trihexilamina es empleada como ligante en el NADES timol: ácido octanoico, su concentración puede ser utilizada para sustituir el mecanismo de extracción desde un intercambio iónico a una extracción mayoritaria a través del mecanismo de extracción neutral. El mecanismo de intercambio iónico es considerado indeseable debido a la degradación del NADES. El ligante de lidocaína tiene un desempeño mucho más alto que la trihexilamina para la extracción de este ion hasta un 99.9%. Sin embargo, el tipo de NADES juega un papel significativo en el mecanismo de extracción cuando este ligante es utilizado.

En este trabajo de investigación se demostró por primera vez la presencia del efecto Hofmeister en extracciones líquido-líquido utilizando un NADES. Al utilizar lidocaína como ligante en el NADES basado en el timol: ácido octanoico, la eficiencia de extracción de In^{3+} está relacionada con los aniones presentes en las sales de la fase acuosa de acuerdo con la serie de Hofmeister. Sin embargo, cuando el NADES basado en mentol: ácido octanoico es empleado, se suprime el efecto Hofmeister.

El mecanismo de extracción influye la presencia o ausencia de este efecto. Cuando se lleva a cabo por el mecanismo de extracción neutral, el efecto está presente, debido a la transferencia de los aniones al NADES. Estos aniones se encuentran en la serie Hofmeister, en comparación, cuando se lleva a cabo por el mecanismo de intercambio iónico, el efecto Hofmeister se encuentra ausente. Los aniones,

presentes en la serie Hofmeister, no son transferidos al NADES, por lo cual no pueden contribuir al efecto Hofmeister.

La posibilidad de controlar la presencia o ausencia del efecto Hofmeister es una herramienta nueva y muy importante en las extracciones líquido-líquido. Dependiendo de los aniones presentes en la sal de indio, puede ser deseable de utilizar este efecto para mejorar la extracción de este metal desde fases acuosas. El efecto Hofmeister generalmente impide la extracción de un ion metálico en presencia de un ion sulfato. En estos casos la ausencia de este efecto es deseable, debido a que este impide la extracción del ion metálico al NADES.

Este trabajo de investigación demuestra por primera vez que esta herramienta existe y puede ser aplicada en un futuro en escala industrial, enfocándose por ejemplo en la minería urbana.

Finalmente, el uso de NADES para procesos de extracción de iones metálicos como indio podría disminuir el impacto que tienen los disolventes sobre el medio ambiente, reduciendo el uso de compuestos contaminantes, volátiles y/o nocivos para la salud.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Carretero García A. Economía circular versus economía lineal. Propuestas normativas en España y Francia relativas al uso de envases y a la información dirigida al consumidor sobre cualidades ambientales de los productos. *Rev CESCO*. 2022;42:19-52.
2. Belén M, Eduardo L. De una Economía Lineal a una Circular , en el siglo XXI . Published online 2019.
3. García Gómez F. Economía circular en la industria de la moda : avances y valorización del PET . Análisis de la huella de carbono. Published online 2020.
4. Álvarez JC, Camargo VM, Zambrano L del P. Identificación y análisis del cambio de la economía lineal a la nueva estrategia nacional de economía circular implementada en los residuos sólidos ordinarios generados en la plaza de mercado de la perseverancia en Bogotá D.C. desde el año 2018 al 2019. Published online 2020.
5. Balboa C. CH, Domínguez Somonte M. Economía circular como marco para el ecodiseño: el modelo ECO-3. *Inf Técnico*. 2014;78(1):82-90. doi:10.23850/22565035.71
6. Victoria Eugenia Rivas. La Economía Circular presente en la formación de los diseñadores. *Sinapsis*. 2020;(1):25-45. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7571137>
7. Braungart M, McDonough W, Bollinger A. Cradle-to-cradle design: creating healthy emissions - a strategy for eco-effective product and system design. *J Clean Prod*. 2007;15(13-14):1337-1348. doi:10.1016/j.jclepro.2006.08.003
8. Iglesia González G. De la economía lineal a la circular: la logística inversa y la sostenibilidad de la cadena de suministro como elementos fundamentales del cambio. Published online 2020.
9. Carrillo González G, Pomar Fernandez S. La economía circular en los

- nuevos modelos de negocio. *Entrecieincias*. 2021;9(23):1-16.
doi:10.22201/enesl.20078064e.2021.23.79933
10. Ruiz Saiz Aja M et al. Economía circular : objetivo cero residuos. *Ambienta*. 2016;(117):120.
https://www.mapa.gob.es/ministerio/pags/biblioteca/revistas/pdf_AM/PDF_A M_Ambienta_2016_117_completa.pdf
 11. Vence X, López Pérez S de J. Economía Circular y Actividades de reparación y mantenimiento en México : especificidades y heterogeneidad de su estructura productiva y laboral. *Nov Econ*. 2022;32(1):231-260.
 12. Prieto Sandoval V, Jaca C, Ormazabal M. Economía circular: Relación con la evolución del concepto de sostenibilidad y estrategias para su implementación. *Mem Investig en Ing*. 2017;15(15):85-95.
 13. Lecguga Montenegro J, Vargas Hernández S. El reciclaje de los residuos sólidos urbanos en México. *Rev Futur*. 2018;6(21):39-67.
 14. Seguí L, Santiago M, Romero G. Gestión de residuos y economía circular. *EAE Bus Sch*. Published online 2018:1-46.
 15. Ortiz-Pech R, Burgos-Suárez LC, Rivera-de la Rosa AR. Generación, reciclaje y disposición final de los principales residuos en México, 2000-2014. *Gestión y Ambient*. 2020;23(1):73-87. doi:10.15446/ga.v23n1.78405
 16. Lohmann L, Ochoa J, Moskat M, Giesen E. Reciclaje de desechos sólidos en América Latina. *Front Norte*. 1999;11(21).
 17. Velázquez García AN, Trejo Sánchez A, Tobón García JB. Cultura de reciclaje en México: La educación ambiental. *Boletín Científico INVESTIGIUM la Esc Super Tizayuca*. 2020;6(11):24-32.
doi:10.29057/est.v6i11.5561
 18. González Martínez AC. Costos y beneficios ambientales del reciclaje en México. Una aproximación monetaria. *Gac Ecológica*. 2001;58:17-26.
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53905802>

19. Gavilán García A, Cano Robles F, Alcántara Concepción V, Flores Martínez S, Bjorn Rud S. Análisis De Ciclo De Vida De Computadoras Al Final De Su Vida Útil : Alternativas E Impactos De Su Gestión En México. Published online 2010:7.
20. Restrepo Buitrago DA, Gamiño Arroyo Z. Valoración Científico-Ambiental De La Recuperación De Metales a Partir De Baterías De Dispositivos Electrónicos Desechados En México. *Verano la Investig científica*. 2018;4(1):2604-2608.
<http://148.214.90.90/index.php/jovenesenlaciencia/article/download/2707/1970>
21. Córdova M, Salgado L, Bravo B. Economía circular y su situación en México. *Indiciales*. 2021;1(1):25-37. <https://doi.org/10.52906/ind.v1i1.7>
22. Alfantazi AM, Moskalyk RR. Processing of indium: A review. *Miner Eng*. 2003;16(8):687-694. doi:10.1016/S0892-6875(03)00168-7
23. Hernández J. Los Elementos Químicos. *Rev Pliegos Yuste*. 2006;4(1):57-68.
<http://www.pliegosdeyuste.eu/n4pliegos/juanhernandez.pdf>
24. Vargas Torres ME. Estudio de la recuperación de indio a partir de pantallas de cristal líquido descartadas. Published online 2017:244.
<http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/17346/1/CD-7844.pdf>
25. Nordberg G, Langard S, Sunderman FW, et al. Metales: propiedades químicas y toxicidad. *Encicl salud y Segur en el Trab*. Published online 2001:1-76.
26. Becerra Sánchez GY. Recuperación de indio a partir de paneles LCD de desecho usando ácido acético como agente lixivante. Published online 2020. doi:10.24275/uama.6746.7552
27. Virolainen S, Ibaña D, Paatero E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2011;107(1-2):56-61.
doi:10.1016/j.hydromet.2011.01.005

28. Irrgang N, Monneron-Enaud B, Möckel R, Schlömann M, Höck M. Economic feasibility of the co-production of indium from zinc sulphide using bioleaching extraction in Germany. *Hydrometallurgy*. 2021;200(November 2020). doi:10.1016/j.hydromet.2021.105566
29. Gunn G. *Critical Metals Handbook*.; 2014.
file:///Users/alex.neumann/Documents/Mendeley Desktop/Edited by Edited by/World/[Darren_Swanson]_Creating_Adaptive_Policies_A_Gui(BookSee.org).pdf
30. Szamalek K, Galos K. Metals in spent mobile phones (SMP) a new challenge for mineral resources management. *Gospod Surowcami Miner / Miner Resour Manag*. 2016;32(4):45-58. doi:10.1515/gospo-2016-0037
31. Cossu R, Williams ID. Urban mining: Concepts, terminology, challenges. *Waste Manag*. 2015;45:1-3. doi:10.1016/j.wasman.2015.09.040
32. Diaz LA, Lister TE, Parkman JA, Clark GG. Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste. *J Clean Prod*. 2016;125:236-244. doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.061
33. Lister TE, Wang P, Anderko A. Electrorecycling of critical and value metals from mobile electronics. *Conf Metall Proc*. Published online 2014.
34. Rocchetti L, Amato A, Beolchini F. Recovery of indium from liquid crystal displays. *J Clean Prod*. 2016;116:299-305. doi:10.1016/j.jclepro.2015.12.080
35. Lin KL. The effect of heating temperature of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute partial for clay in eco-brick. *J Clean Prod*. 2007;15(18):1755-1759. doi:10.1016/j.jclepro.2006.04.002
36. Valero Navazo JM, Villalba Méndez G, Talens Peiró L. Material flow analysis and energy requirements of mobile phone material recovery processes. *Int J Life Cycle Assess*. 2014;19(3):567-579. doi:10.1007/s11367-013-0653-6
37. Córdova MD. La Economía Circular en la Industria Electrónica en México:

- Mapeo del Flujo de Materiales en Teléfonos Celulares. Published online 2019:214. <http://hdl.handle.net/11285/633054>
38. Werner TT, Mudd GM, Jowitt SM. Indium: Key issues in assessing mineral resources and long-term supply from recycling. *Trans Institutions Min Metall Sect B Appl Earth Sci.* 2015;124(4):213-226.
doi:10.1179/1743275815Y.0000000007
 39. Morales Vite X. Los disolventes en la química verde. Published online 2013.
<https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/17043/1/25-1-16614.pdf>
 40. Chang R, College W. *Química.* 7° edición. McGraw-Hill; 2002.
 41. Gutiérrez Escamilla MA. Los disolventes organicos y su exposicion ocupacional. Published online 2007.
[http://repository.uaeh.edu.mx/bitstream/bitstream/handle/123456789/10847/Los disolventes organicos y su exposicion ocupacional.pdf?sequence=1](http://repository.uaeh.edu.mx/bitstream/bitstream/handle/123456789/10847/Los%20disolventes%20organicos%20y%20su%20exposicion%20ocupacional.pdf?sequence=1)
 42. Mager Stellman J, Osinsky D, Markkanen P. Guía de productos químicos. Hidrocarburos Aromáticos. *Encicl SALUD Y Segur EN EL Trab Vol 4.* Published online 2001:282-295.
<http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.1f1a3bc79ab34c578c2e8884060961ca/?vgnextoid=a981ceffc39a5110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD&vgnnextchannel=9f164a7f8a651110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>
 43. Zubizarreta Solá A, Martínez Menéndez J, Rivas Pérez P, Gómez Iglesias S, Sanz Borrás A. Revisión de la literatura sobre efectos nocivos de la exposición laboral a hidrocarburos en trabajadores en ambiente externo. *Med Segur Trab (Madr).* 2018;64(252):271-294.
 44. Masschelein-Kleiner L. *Los Solventes.* Vol 1.; 2004.
[https://8498725384723578416-a-1802744773732722657-sites.googlegroups.com/site/evachicorestauracion/Los disolventes.pdf](https://8498725384723578416-a-1802744773732722657-sites.googlegroups.com/site/evachicorestauracion/Los%20disolventes.pdf)
 45. Andrade M, Correa E. Solventes Orgánicos: importancia de su determinación en los controles laborales. *ManlabDiagnostico Quim.*

Published online 2012:1-8.

<http://www.revistabioanalysis.com/images/flippingbook/Rev45n/nota3.pdf>

46. Zhang Q, De Oliveira Vigier K, Royer S, Jérôme F. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chem Soc Rev.* 2012;41(21):7108-7146. doi:10.1039/c2cs35178a
47. López F. Estudio experimental de la nucleación y crecimiento de cromo a partir de un disolvente eutéctico profundo.
48. Abbott AP, Barron JC, Ryder KS, Wilson D. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Chem - A Eur J.* 2007;13(22):6495-6501. doi:10.1002/chem.200601738
49. Qin H, Hu X, Wang J, Cheng H, Chen L, Qi Z. Overview of Acidic Deep Eutectic Solvents on Synthesis, Properties and Applications. *Green Energy Environ.* Published online 2019. doi:10.1016/j.gee.2019.03.002
50. Ünlü AE, Arlkaya A, Takaç S. Use of deep eutectic solvents as catalyst: A mini-review. *Green Process Synth.* 2019;8(1):355-372. doi:10.1515/gps-2019-0003
51. Abbott AP, Boothby D, Capper G, Davies DL, Rasheed RK. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *J Am Chem Soc.* 2004;126(29):9142-9147. doi:10.1021/ja048266j
52. Bobrova LS, Danilov FI, Protsenko VS. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and choline chloride. *J Mol Liq.* 2016;223:48-53. doi:10.1016/j.molliq.2016.08.027
53. Protsenko VS, Bobrova LS, Danilov FI. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: effects of temperature and water content. *Ionics (Kiel).* 2017;23(3):637-643. doi:10.1007/s11581-016-1826-7

54. Kareem MA, Mjalli FS, Hashim MA, Alnashef IM. Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties. *J Chem Eng Data*. 2010;55(11):4632-4637. doi:10.1021/je100104v
55. Alonso DA, Baeza A, Chinchilla R, et al. Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *An Quím*. 2018;114(2):79-87. www.rseq.org
56. Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem Rev*. 2014;114(21):11060-11082. doi:10.1021/cr300162p
57. Ros Níguez D. Deep eutectic solvents: platform for asymmetric catalysis. Published online 2019.
58. Alomar MK, Hayyan M, Alsaadi MA, Akib S, Hayyan A, Hashim MA. Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties. *J Mol Liq*. 2016;215:98-103. doi:10.1016/j.molliq.2015.11.032
59. Maugeri Z, Domínguez De María P. Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: Levulinic acid and sugar-based polyols. *RSC Adv*. 2012;2(2):421-425. doi:10.1039/c1ra00630d
60. Hayyan A, Mjalli FS, Alnashef IM, Al-Wahaibi YM, Al-Wahaibi T, Hashim MA. Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties. *J Mol Liq*. 2013;178:137-141. doi:10.1016/j.molliq.2012.11.025
61. Balali M, Amin Sobati M, Ebrahimpoor Gorji A. QSPR modeling of thiophene distribution between deep eutectic solvent (DES) and hydrocarbon phases: Effect of hydrogen bond donor (HBD) structure. *J Mol Liq*. Published online 2021:117496. doi:10.1016/j.molliq.2021.117496
62. García G, Atilhan M, Aparicio S. An approach for the rationalization of melting temperature for deep eutectic solvents from DFT. *Chem Phys Lett*. 2015;634:151-155. doi:10.1016/j.cplett.2015.06.017
63. Santos LMNBF. Solvente eutéctico profundo. *Rev Cienc Elem*. 2017;5(12):1-2. doi:10.1039/B210714G.4

64. Martins MAR, Pinho SP, Coutinho JAP. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. *J Solution Chem.* 2019;48(7):962-982. doi:10.1007/s10953-018-0793-1
65. Sánchez EP. Efecto de la dilución de disolventes eutécticos (DES) en la preparación de carbones monolíticos jerárquicos mediante descomposiciones espinodales. Published online 2019.
66. Álvarez Gonzales E. Procesos integrados de biotransformación y separación de interés industrial en líquidos iónicos y disolvente eutécticos profundos. *Univ Murcia.* Published online 2020. <http://nadir.uc3m.es/alejandro/phd/thesisFinal.pdf%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Universidad+de+murcia#0>
67. Chandran K, Kait CF, Wilfred CD, Zaid HFM. A review on deep eutectic solvents: Physicochemical properties and its application as an absorbent for sulfur dioxide. *J Mol Liq.* 2021;338:117021. doi:10.1016/j.molliq.2021.117021
68. Shahbaz K, Baroutian S, Mjalli FS, Hashim MA, Alnashef IM. Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Prediction using artificial intelligence and group contribution techniques. *Thermochim Acta.* 2012;527:59-66. doi:10.1016/j.tca.2011.10.010
69. Abbott AP, Harris RC, Ryder KS. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties. *J Phys Chem B.* 2007;111(18):4910-4913. doi:10.1021/jp0671998
70. Abbott AP, Harris RC, Ryder KS, D'Agostino C, Gladden LF, Mantle MD. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. *Green Chem.* 2011;13(1):82-90. doi:10.1039/c0gc00395f
71. D'Agostino C, Harris RC, Abbott AP, Gladden LF, Mantle MD. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys.* 2011;13(48):21383-21391. doi:10.1039/c1cp22554e

72. Abbott AP, Capper G, Gray S. Design of improved deep eutectic solvents using hole theory. *ChemPhysChem*. 2006;7(4):803-806.
doi:10.1002/cphc.200500489
73. Mbous YP, Hayyan M, Hayyan A, Wong WF, Hashim MA, Looi CY. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges. *Biotechnol Adv*. 2017;35(2):105-134.
doi:10.1016/j.biotechadv.2016.11.006
74. Abbott AP, Capper G, Davies DL, Rasheed RK, Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem Commun*. 2003;(1):70-71.
doi:10.1039/b210714g
75. Hayyan M, Mjalli FS, Hashim MA, AlNashef IM. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. *Fuel Process Technol*. 2010;91(1):116-120. doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.002
76. Ventura SPM, e Silva FA, Gonçalves AMM, Pereira JL, Gonçalves F, Coutinho JAP. Ecotoxicity analysis of cholinium-based ionic liquids to *Vibrio fischeri* marine bacteria. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2014;102(1):48-54.
doi:10.1016/j.ecoenv.2014.01.003
77. Xu W, Wang LM, Nieman RA, Angell CA. Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers. *J Phys Chem B*. 2003;107(42):11749-11756. doi:10.1021/jp034548e
78. Yadav A, Pandey S. Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K. *J Chem Eng Data*. 2014;59(7):2221-2229.
doi:10.1021/je5001796
79. Jibril B, Mjalli F, Naser J, Gano Z. New tetrapropylammonium bromide-based deep eutectic solvents: Synthesis and characterizations. *J Mol Liq*. 2014;199:462-469. doi:10.1016/j.molliq.2014.08.004
80. Mjalli FS, Jabbar NMA. Acoustic investigation of choline chloride based ionic

liquids analogs. *Fluid Phase Equilib.* 2014;381:71-76.

doi:10.1016/j.fluid.2014.08.017

81. Yusof R, Abdulmalek E, Sirat K, Rahman MBA. Tetrabutylammonium bromide (TBABr)-Based deep eutectic solvents (DESs) and their physical properties. *Molecules.* 2014;19(6):8011-8026.
doi:10.3390/molecules19068011
82. Hayyan M, Mbous YP, Looi CY, et al. Natural deep eutectic solvents : cytotoxic profile. *Springerplus.* Published online 2016. doi:10.1186/s40064-016-2575-9
83. Choi YH, Spronsen J Van, Dai Y, et al. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology ? [W]. *Plant Physiol.* 2011;156(August):1701-1705. doi:10.1104/pp.111.178426
84. Dai Y, Witkamp GJ, Verpoorte R, Choi YH. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. *Food Chem.* 2015;187:14-19. doi:10.1016/j.foodchem.2015.03.123
85. Amieva García E. Disolventes alternativos en procesos químicos de interés industrial. Published online 2020.
86. Pisano PL, Espino M, Fernández M de los Á, Silva MF, Olivieri AC. Structural analysis of natural deep eutectic solvents. Theoretical and experimental study. *Microchem J.* 2018;143:252-258.
doi:10.1016/j.microc.2018.08.016
87. Sas OG, Castro M, Domínguez Á, González B. Removing phenolic pollutants using Deep Eutectic Solvents. *Sep Purif Technol.* 2019;227(April):115703.
doi:10.1016/j.seppur.2019.115703
88. Vanda H, Dai Y, Wilson EG, Verpoorte R, Choi YH. Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents. *Comptes Rendus Chim.* 2018;21(6):628-638. doi:10.1016/j.crci.2018.04.002
89. Borja Fernandez D. Serie inversa de Hofmeister en la interacción de un

poliuretano catiónico y diversos aniones monovalentes. *Rev Iberoamericana Polim.* 2017;18(1):9-20.

90. Gibb CLD, Oertling EE, Velaga S, Gibb BC. Thermodynamic Profiles of Salt Effects on a Host-Guest System: New Insight into the Hofmeister Effect. *J Phys Chem B.* 2015;119(17):5624-5638. doi:10.1021/acs.jpccb.5b01708
91. Zhang Y, Cremer PS. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Curr Opin Chem Biol.* 2006;10(6):658-663. doi:10.1016/j.cbpa.2006.09.020
92. López León T. Efectos Hofmeister en Sistemas Coloidales. Published online 2004.
93. Janssen CHC, Sánchez A, Kobrak MN. Selective extraction of metal ions from aqueous phase to ionic liquids: A novel thermodynamic approach to separations. *ChemPhysChem.* 2014;15(16):3536-3543. doi:10.1002/cphc.201402392
94. García Díaz I. Estudio del sistema In(III)-H₂SO₄-líquido iónico PJMTH+HSO₄⁻ mediante una tecnología avanzada de membranas líquidas. Published online 2012.
95. Kobrak MN, Nykypanchuk D, Janssen CHC. Relationship between liquid nanoscale structure in solvents and the strength of the Hofmeister effect in extraction experiments. *Phys Chem Chem Phys.* 2021;23(10):6266-6277. doi:10.1039/d0cp05973k
96. Boudesocque S, Mohamadou A, Dupont L, Martinez A, Déchamps I. Use of dicyanamide ionic liquids for extraction of metal ions. *RSC Adv.* 2016;6(109):107894-107904. doi:10.1039/C6RA18991A