



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO.**

**FACULTAD DE QUÍMICA.**

**NUEVOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS  
MEDIANTE DISOLVENTES EUTÉCTICOS BASADOS EN FUENTES  
BIODEGRADABLES.**

---

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA.**

**PRESENTA**

**LUCIA CHÁVEZ ROMERO**

**TUTOR DE TESIS**

**Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2022.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. MIQUEL GIMENO SECO.

**VOCAL:** Dr. ALBERTO ROSAS ABURTO.

**SECRETARIO:** Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN.

**1er. SUPLENTE:** M. EN C. ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS.

**2° SUPLENTE:** I.Q. DAVID FRAGOSO OSORIO

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

UNAM, CIUDAD UNIVERSITARIA, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO E,  
LABORATORIO 213.

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN.

**SUSTENTANTE:**

LUCIA CHÁVEZ ROMERO.

## AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios, por guiarme y apoyarme en mi formación como profesionista.

A mi asesor, el Dr. Camiel H.C. Janssen, por su asesoría, paciencia, apoyo, constancia, dedicación y tiempo que me brindó durante la elaboración de 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 H.C. Janssen, la M. en C. Alejandra Mendoza Campos, al I.Q. David Frago Osorio por sus comentarios, tiempo 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 los análisis de las muestras mediante ICP-OES.

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

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IA103619) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por el apoyo financiero para la realización de este trabajo de tesis.

## CONTENIDO.

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
1. HIPÓTESIS.....	5
2. OBJETIVO GENERAL.....	5
3. OBJETIVOS PARTICULARES.....	5
4. ANTECEDENTES.....	6
4.1. PROBLEMAS QUE EXISTEN EN EL MEDIO AMBIENTE.....	6
4.2. IMPORTANCIA DEL AGUA.....	8
4.2.1. AGUA COMO DISOLVENTE UNIVERSAL.....	10
4.3. EXPLORACIÓN EN LA MINERÍA.....	10
4.3.1. ¿PORQUÉ SE HACE MINERÍA?.....	11
4.3.2. PROBLEMÁTICAS Y CONSECUENCIAS DE LA MINERÍA.....	12
4.4. ¿QUÉ SON LOS METALES PESADOS?.....	15
4.5. CARACTERÍSTICAS RELEVANTES DE LOS METALES A UTILIZAR.....	16
4.5.1. COBRE.....	16
4.5.2. ESTRONCIO.....	17
4.5.3. ZINC.....	18
4.6. TÉCNICAS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS.....	18
4.6.1. ELECTRODIÁLISIS.....	19
4.6.2. ADSORCIÓN.....	19
4.6.3. BIOSORCIÓN.....	21
4.6.4. FILTRACIÓN POR MEMBRANA.....	22
4.6.5. ÓSMOSIS INVERSA.....	23
4.6.6. NANOFILTRACIÓN.....	24
4.6.7. ULTRAFILTRACIÓN.....	24
4.6.8. ADSORCIÓN MEDIANTE INMOVILIZACIÓN DE FIBRA DE PLUMA DE POLLO EN SÍLICA GEL.....	25
4.7. NECESIDAD DE NUEVOS MÉTODOS DE REMOCIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS.....	26
5. MARCO TEÓRICO.....	27
5.1. ¿QUÉ SON LOS DISOLVENTES?.....	27

5.1.1. TIPOS DE DISOLVENTES.....	27
5.1.2. DISOLVENTES CONVENCIONALES.....	29
5.1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS (DISOLVENTES).....	31
5.2. ¿QUÉ SON LOS LIQUIDOS IÓNICOS?.....	32
5.2.1. LÍQUIDOS IÓNICOS PRÓTICOS Y APRÓTICOS.....	33
5.2.2. LÍQUIDOS IÓNICOS HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS.....	35
5.2.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS (LÍQUIDOS IÓNICOS).....	36
5.3. ¿QUÉ SON LOS DES?.....	37
5.3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS DISOLVENTES EUTÉCTICOS.....	42
5.4. SUSTANCIAS UTILIZADAS EN ESTE TRABAJO DE TESIS PARA FORMAR NUEVOS DES.....	44
5.4.1. ÁCIDO HEXANOICO.....	44
5.4.2. ÁCIDO OCTANOICO (ÁCIDO CAPRÍLICO).....	45
5.4.3. ÁCIDO OLEICO.....	45
5.4.4. MENTOL.....	46
6. METODOLOGÍA.....	48
6.1. REACTIVOS.....	49
6.2. EQUIPO UTILIZADO.....	49
6.3. MÉTODO DE ANÁLISIS POR ICP (PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO).....	50
6.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	50
7. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	54
7.1. PRUEBA DE FORMACIÓN Y SELECCIÓN DE LOS DES.....	54
7.2. PRUEBA DE LOS DISOLVENTES EUTÉCTICOS.....	58
7.2.1. EXTRACCIONES A PARTIR DE NITRATO DE COBRE II CON LOS DIFERENTES DES.....	59
7.2.2. EXTRACCIONES A PARTIR DE CLORURO DE ZINC CON DISTINTOS DES. 60	
7.2.3. EXTRACCIONES A PARTIR DE CLORURO DE ESTRONCIO CON DISTINTOS DES.....	62
7.3. TRATAMIENTO CON EXTRACTANTE (TRIHEXILAMINA $C_{18}H_{39}N$ ).....	63
7.3.1. EXTRACCIONES A PARTIR DE NITRATO DE COBRE II CON DES Y TRIHEXILAMINA.....	63
7.3.2. EXTRACCIONES A PARTIR DE CLORURO DE ZINC CON DES Y TRIHEXILAMINA.....	65

<b>8. CONCLUSIONES.....</b>	<b>67</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>69</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y GRÁFICAS.

### FIGURAS

Figura 1. Cobre, metal de transición. ....	17
Figura 2. Celestina (SrSO <sub>4</sub> ).....	17
Figura 3. Zinc. ....	18
Figura 4. Fenómeno de absorción y adsorción. ....	21
Figura 5. Clasificación de disolventes por estado físico. ....	29
Figura 6. Molécula del agua. ....	30
Figura 7. Estructura amoníaco. ....	30
Figura 8. Estructura acetona. ....	30
Figura 9. Estructura metanol.....	30
Figura 10. Estructura etanol.....	30
Figura 11. Estructura benceno. ....	30
Figura 12. Estructura ciclohexano.....	30
Figura 13. Estructura tolueno.....	31
Figura 14. Estructura tetracloruro de carbono. ....	31
Figura 15. Ion Tetrafluoroborato. ....	33
Figura 16. Ion Hexafluorofosfórico.....	34
Figura 17. Ion Tiocianato.....	34
Figura 18. Ion cloruro. ....	34
Figura 19. Hexafluoruro de antimonio.....	34
Figura 20. N-Alquil-Piridinio. ....	34
Figura 21. N,N'dialquil-imidazolio. ....	34
Figura 22. Tetra-alquil-amonio.....	34
Figura 23. Tetra-alquil-fosfonio.....	34
Figura 24. Líquido iónico BMIM PF <sub>6</sub> , empleado como electrolito.....	35
Figura 25. BMIM BF <sub>4</sub> .....	35
Figura 26. Diagrama de fases DES. ....	38
Figura 27. Ejemplo de DES-Glicerol.....	39
Figura 28. Ejemplo de Cloruro de colina y urea. ....	39
Figura 29. Ejemplo de cloruro de colina y etilenglicol. ....	39

Figura 30. Interacciones de enlace de hidrógeno según la literatura, para la mezcla eutéctica de cloruro de colina / urea (1: 2). .....	40
Figura 31. Estructura química del cloruro de colina (ChCl). .....	40
Figura 32. Estructura química de EtNH <sub>3</sub> Cl. ....	41
Figura 33. Estructura química del cloruro de zinc (ZnCl <sub>2</sub> ). .....	41
Figura 34. Estructura química de cloruro de estaño (SnCl <sub>2</sub> ). .....	41
Figura 35. Estructura química ácido hexanoico. ....	41
Figura 36. Estructura química ácido decanoico. ....	41
Figura 37. Estructura química ácido dodecanoico. ....	42
Figura 38. DES de tipo 1. Sal cuaternaria de amonio con un haluro metálico. ....	43
Figura 39. DES de tipo 2. Sal cuaternaria de amonio con un haluro metálico hidratado. ....	43
Figura 40. DES de tipo 3. Sal cuaternaria de amonio con un donador de enlaces de hidrógeno. ....	44
Figura 41. Estructura química del ácido hexanoico. ....	45
Figura 42. Estructura química del ácido octanoico. ....	45
Figura 43. Estructura química del ácido oleico. ....	46
Figura 44. Estructura química del mentol. ....	46
Figura 45. Disolventes eutécticos profundos a partir de mentol y ácido octanoico en una relación molar de 1:1, 1:2 y 2:1 de izquierda a derecha respectivamente. ....	54
Figura 46. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido oleico en una relación molar de 1:1, 1:2 y 2:1 de izquierda a derecha respectivamente. ....	55
Figura 47. Disolventes eutécticos profundos a partir de mentol y ácido benzoico en una relación molar de 1:1, 1:2, 2:1 y 3:1 de izquierda a derecha respectivamente. ....	56
Figura 48. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido ciclohexanoico en una relación molar de 3:1. ....	56
Figura 49. Disolventes eutécticos profundos a partir de mentol y ácido sebácico en una relación molar de 1:1, 1:2 y 3:1 de izquierda a derecha respectivamente. ....	57
Figura 50. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido octanoico relación 1:2. ....	57
Figura 51. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido octanoico en una relación molar de 2:1. ....	58
Figura 52. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido oleico en una relación molar 2:1. ....	58
Figura 53. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido benzoico en una relación molar 3:1. ....	58
Figura 54. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido ciclohexanoico con una relación molar 3:1. ....	58

## TABLAS

Tabla 1. Porcentaje de extracción a partir de nitrato de cobre II. ....	60
Tabla 2. Porcentaje de extracción a partir de cloruro de zinc. ....	61
Tabla 3. Porcentaje de extracción a partir de cloruro de estroncio.....	62
Tabla 4. Posible interacción entre las moléculas que componen el DES, entre mentol y ácido octanoico.....	63
Tabla 5. Posible interacción entre las moléculas de DES, nitrato de cobre y el extractante trihexilamina. ....	65
Tabla 6. Posible interacción entre las moléculas de DES, cloruro de zinc y el extractante trihexilamina. ....	66

## GRÁFICAS.

Gráfico 1. Porcentaje de extracción de cobre a partir de los diferentes DES. ....	60
Gráfico 2. Porcentaje de extracción de zinc a partir de los diferentes DES. ....	61
Gráfico 3. Porcentaje de extracción de estroncio a partir de los diferentes DES. ....	63
Gráfico 4. Porcentaje de extracción de cobre a partir de mentol y ácido octanoico con relación molar de 1:1, 2:1 y 1:2 de izquierda a derecha respectivamente con trihexilamina como ligante..	64
Gráfico 5. Porcentaje de extracción de zinc a partir de mentol y ácido octanoico con la relación molar de 1:1, y 1:2 de izquierda a derecha respectivamente con trihexilamina como ligante.....	66

## **RESUMEN.**

En este milenio se requiere una búsqueda exhaustiva de nuevas alternativas que puedan sustituir los procesos convencionales de hoy en día, debido a que la contaminación crece. Con el paso del tiempo los efectos antropogénicos han provocado un cúmulo de siniestros.

La contaminación del aire, agua y suelo es un tema global, algunos contaminantes se descomponen en el suelo, pero existen otros como los metales pesados que perduran por años. Con la finalidad de proteger a los ecosistemas, además, del agua dulce que aún está disponible en el planeta, este trabajo de tesis busca una alternativa para la extracción de metales que sea amigable con el medio ambiente.

La función de este trabajo es redefinir nuevos tipos de disolventes para la remoción de metales pesados desde sus fases acuosas. Estos nuevos disolventes son llamados disolventes eutécticos, que son realmente económicos, ya que, provienen de fuentes naturales.

En esta investigación se ha inquirido el uso de disolventes eutécticos para la extracción de diferentes metales. Con esto se realizaron diseños y síntesis de disolventes eutécticos en distintas relaciones molares.

Se determinó que las eficiencias de extracción de algunos metales pesados desde sus fases acuosas mediante estos disolventes eutécticos fueron muy bajas. Sin embargo, la adición de un ligante al disolvente eutéctico hace que la eficiencia de extracción aumente considerablemente.

## **INTRODUCCIÓN.**

Los antiguos filósofos describían al universo como un todo, limpio y ordenado, porque del caos nace el cosmos.

En la actualidad se piensa que el mundo y los recursos naturales jamás perecerán, que no importa cuantas personas habitemos el planeta, que la tecnología avanza a pasos agigantados para el bienestar de todos, pero, lo que es cierto, es que todo lo que hacemos es para satisfacer nuestras necesidades sin importar el medio, que solo unas personas piensan por el resto, pero ¿quién piensa por el planeta?

Es necesario desarrollar nuevas tecnologías para reducir el impacto en la tierra como humanidad, debido al crecimiento de nuestra especie. Buscar nuevas alternativas como hacer hidroponía para evitar la tala de bosques en el caso de los campos de cultivo. Crear nuevas energías renovables o utilizar aquellas que son amigables con el medio ambiente, o simplemente hacer nueva tecnología, que en el momento en que ya no nos gusta o no funciona, lo desechamos, dejando residuos que necesitan de un proceso largo y costoso para que no contamine en su totalidad.<sup>1</sup>

El calentamiento global es una realidad, el crecimiento demográfico va en aumento continuamente<sup>2</sup>, las necesidades se vuelven mayores, por lo que debemos buscar una manera de ayudar a los países más necesitados. Como con el agua ya que es un elemento vital para todo el planeta y es de suma importancia hallar una forma rentable para que esté disponible en todas las partes del mundo. Los países más desarrollados han buscado la manera de procesar el agua ya contaminada con algunos procesos. Sin embargo, esta agua ya no puede ser potable al 100 %, por lo que el agua tratada se usa para otros procesos como la agricultura. La agricultura es una de las actividades más demandantes y la que más desperdicia y contamina. Por lo que es importante rescatar y/o rehabilitar debido a todas las sustancias que se usan para el buen crecimiento de los sembradíos. En la actualidad existen leyes involucradas en la protección y gasto adecuado del agua, dando sanciones a quienes consumen más de lo debido, aunque el agua sea un derecho. Además, la acumulación de residuos crece exponencialmente, por lo que también es importante

buscar procesos capaces de contrarrestar el impacto ambiental. Otro problema sin resolver es la contaminación por metales pesados, estos se encuentran presentes en todos lados, como; en las envolturas de alimentos procesados, o en agroquímicos, en general, todo lo creado por el hombre como avances tecnológicos. Pero además, existen en la naturaleza como en las explosiones volcánicas, en los terremotos, y en concentraciones más altas como en las minas.<sup>3</sup> Por lo que en este trabajo de tesis se hizo una investigación exhaustiva para poder contrapesar la marca que dejan estos contaminantes en el medio ambiente.

La minería es una actividad antropogénica que se ha practicado desde tiempos precolombinos, la cual conforme ha pasado el tiempo se ha hecho muy importante porque algunos de estos metales formaron parte de un trueque o bien como moneda dentro de su desarrollo económico. <sup>4</sup>

La parte norte del país es rica en minerales, estos llegan a ser tóxicos en altas concentraciones, pero son indispensables para los seres vivos; las plantas, por ejemplo. Estos necesitan nutrientes químicos para sobrevivir y desarrollarse, los seres humanos y los animales, requieren de ellos porque, resultan ser esenciales para algunas funciones fisiológicas, sin ellos podría haber alteraciones patológicas, a pesar de esto, los metales también son necesarios para nuestro día a día, desde que prendemos una radio, hasta el aire que respiramos. <sup>5</sup>

Los metales lamentablemente son en extremo contaminantes<sup>6</sup>, por lo que se han creado técnicas para la remoción de éstos, ya que, tienden a acumularse debido a que no se degradan. Entre los procesos que se han utilizado están; la electrodiálisis, remoción por adsorción, ósmosis inversa, filtración por membrana, adsorción mediante inmovilización de fibra de pluma de pollo en sílica gel, etc. <sup>7-13</sup>

En este trabajo de tesis se mencionará un proceso de remoción de metales mediante disolventes eutécticos profundos (DES), que, surgieron con el paso del tiempo como nuevos métodos de extracción de metales pesados que son amigables con el medio ambiente, ya que, pueden ser producidos de fuentes naturales. Estos DES pueden ser formados a partir de dos o más compuestos sólidos a temperatura ambiente. Al mezclarse y llevándolos a su punto de fusión llegan a ser líquidos sin

retorno a ser sólidos, ya que se producen por medio de una red de enlaces de hidrógeno aceptores (HBA) y donadores (HBD).<sup>11,14</sup>

Sin embargo, es indispensable mencionar los antecedentes de estos DES, comenzando con los líquidos iónicos, el primer líquido iónico fue sintetizado en 1914 por el químico Paul Walden.<sup>15</sup>

En un esquema general, los líquidos iónicos han sido examinados por diferentes investigadores, quienes los describieron como aquellos líquidos que poseen propiedades especiales, como baja volatilidad, alta estabilidad térmica, química y baja inflamabilidad, cabe destacar, otra propiedad importante es cuan miscibles pueden ser, diciéndose que si son “hidrofóbicos” o bien “hidrofilicos”.<sup>16</sup>

Todos estos datos sirvieron de guía para la investigación profunda de los DES.<sup>17,18</sup>

## **1. HIPÓTESIS.**

Con base en fuentes económicas y biodegradables se pueden sintetizar los disolventes eutécticos profundos, los cuales podrían ser utilizados en extracciones líquido-líquido. Es posible requerir la adición de ligantes a estos disolventes eutécticos profundos para aumentar la eficiencia de extracción de metales desde las fases acuosas.

## **2. OBJETIVO GENERAL.**

- Diseño y síntesis de nuevos DES hidrofóbicos con base en fuentes biodegradables para la extracción de sales metálicas desde las fases acuosas.

## **3. OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Síntesis de diferentes DES con base en mentol y ácidos carboxílicos.
- Determinación de las relaciones molares para obtener los diferentes disolventes eutécticos profundos.
- Determinación de la hidrofobicidad de los diferentes disolventes eutécticos profundos sintetizados.
- Empleando los disolventes eutécticos profundos sintetizados para la extracción de metales con diferentes sales metálicas desde su fase acuosa.
- Utilizando el ligante trihexilamina en las extracciones de diferentes sales metálicas.

#### **4. ANTECEDENTES.**

El mundo se compone por diferentes ecosistemas, en el cual incluyen distintas culturas, valores y desarrollos económicos. Todo esto se conoce como biodiversidad, la cual proporciona servicios primordiales para los seres humanos, agua, tierra fértil y aire puro. Con el paso del tiempo estos ecosistemas se han ido perdiendo poco a poco por la explotación del hombre. Por lo que es importante la exploración y/o desarrollo de nuevas tecnologías que puedan bajar el impacto del medio ambiente. Para que, con ayuda de éstas, las comunidades, naciones, etc., tengan en cuenta y que se vuelvan una parte indispensable para el futuro del mundo. Es importante mencionar la importancia de los metales, ya que, es necesaria para el desarrollo de la humanidad, debido a que se encuentran en todas partes.

Por lo tanto, la biodiversidad se convierte en parte de nuestra vida diaria, la cual, engloba todo organismo vivo, haciendo que exista un equilibrio entre ecosistemas.<sup>19,20</sup>

##### **4.1. PROBLEMAS QUE EXISTEN EN EL MEDIO AMBIENTE.**

En todo momento nos encontramos con cambios, que en su mayoría afectan al medio ambiente y contribuyen al cambio climático, todo esto es como una máquina en la cual si le falta alguna pieza jamás funcionaría.<sup>3</sup> Por ello es importante retribuirle al medio ambiente todo lo que nos da, por lo que necesitamos desarrollar nuevos métodos para que no surjan cambios drásticos y que no sean irre recuperables.

Es importante mencionar que cada día el ser humano da pasos agigantados con la tecnología. Gracias a esto se han podido desarrollar máquinas que no afectan directamente a la naturaleza. La población demográfica se encuentra en aumento, las Naciones Unidas prevén que habrá aproximadamente 9,700 millones de personas para el año 2050, creando un impacto irreversible, ya que, cada día son necesarios más recursos.<sup>21</sup>

Sin embargo, además del medio ambiente, el hombre también ha sufrido con los años. Todo es debido a los desastres naturales, las enfermedades y/o la hambruna. Causando muertes humanas masivas, pero, seguimos siendo resistentes. Trayendo como consecuencia un crecimiento de población continua. La población en el mundo de mayor crecimiento demográfico es, aquella que se encuentra con un menor desarrollo económico, aunque en los países más desarrollados las personas cada vez son más longevas, sigue habiendo una descompensación estadísticamente, el cual hace que la contaminación crezca y el mundo retroceda, debido a que el ser humano siempre buscará satisfacer sus necesidades por sobre todas las cosas, sin importarle las nuevas generaciones.<sup>22</sup>

Además del crecimiento demográfico, se presentan otros problemas, muchos pertenecientes de:

- Agricultura.
- Ganadería.
- Acuicultura.
- Construcción.
- Urbanización.
- Minería, etc.

Causadas por la expansión de las actividades humanas. Algunos ejemplos son las fugas de los tanques de gasolina, la filtración del agua proveniente de lagunas de tratamiento, los basureros municipales, las descargas industriales, el uso intensivo de agroquímicos, los derrames de petróleo e inclusive el bombeo para extraer agua, en todas ellas se ve involucrada la corteza terrestre. Además, se encuentran vitaminas y minerales de cualquier tipo. Sin embargo, existen lugares en los que se presentan en altos niveles de concentración, porque algunos agricultores utilizan agroquímicos.<sup>23</sup>

Estos agroquímicos ayudan a las plantas para su desarrollo y para que no tengan ninguna amenaza de plaga, pero al regar las plantas, el agua utilizada se contamina presentándose así un problema para la salud humana y los mantos acuíferos, asimismo para la biodiversidad. En algunos casos una fuente local de contaminación puede convertirse en un problema regional. Si algún elemento tóxico llega al agua y se difunde en grandes cantidades, las personas que extraigan el

agua de pozos o de algún manantial, tendrán problemas sin conocer la fuente de contaminación.<sup>19</sup>

#### **4.2. IMPORTANCIA DEL AGUA.**

El agua es un elemento imprescindible para el mantenimiento de la vida sobre la tierra,  $\frac{3}{4}$  partes de la superficie terrestre está ocupada por la hidrosfera, sin embargo, no toda esa agua es potable. El agua se convierte en un continuo reciclado movido por la energía del sol y considerado como un gran sistema de depuración natural. El agua no tiene sustituto, todos necesitamos de ella, en la actualidad hay problemas que se ven conectados.<sup>3,12</sup>

Por ejemplo; el crecimiento poblacional, hace que, exista una mayor demanda de ella, el envenenamiento de ésta, a causa de las fábricas y de las actividades agrícolas, su sobreexplotación, el derroche y su mal uso hace que cada día sea menos y tengamos cambios que nos afectan en el día a día.<sup>2</sup> Todo esto ocasiona que existan más sequías, huracanes, temperaturas bajas o bien elevadas, el derretimiento de los glaciares, entre otros desastres.

Mundialmente, México cuenta con una extensión de 1 959 248 km<sup>2</sup>, es considerado un país con baja disponibilidad de agua porque, es un país semiárido, ya que, en su mayoría los estados del norte abarcan 1,055 millones de Km<sup>2</sup>, cubriendo el 54% de la superficie del país y solo llueve un 25% del total, mientras que en el sureste de la república cubre un 46% del territorio con 904,248 mil de Km<sup>2</sup> donde cae la mayoría del agua de lluvia.<sup>24</sup>

Y la sobreexplotación de los mantos acuíferos ha provocado problemas de incrustación salina.<sup>4,25</sup>

Existen pérdidas de agua en todo el mundo y solamente un pequeño porcentaje de ésta es potable. Siendo más la que gastamos de la que nos proporciona el ciclo del agua. El consumo por persona varía debido a distintos factores como; la edad, donde habite, sus usos y costumbres, la disponibilidad de acceso, además de la actividad económica que tenga.

Se tiene un mal hábito de consumo por falta de cultura, ya que, existen varias formas de que esta sea accesible para toda la población, si bien no podría ser potable, pero serviría en algunos otros servicios. El agua se puede separar, reutilizar e incluso el agua de lluvia puede ser recolectada. Con ayuda del gobierno se podrían realizar captadores de agua en cada hogar, ya que, por el momento existen deficiencias en la operación para la captación y la distribución entre la población. Debido a que cuesta mantener, rehabilitar y tratar el agua.

Conforme ha aumentado la población, existe una mayor demanda de alimentos, por lo que en varias ocasiones los agricultores no tienen la tecnología y las estrategias más avanzadas al momento de regar el campo, por lo que el agua se aprovecha más, pero en su mayoría se filtra y se evapora.

El agua, pasa a ser sucia cuando ya fue utilizada por cuestiones domésticas, agrícolas, industriales, o específicamente por la minería.<sup>26</sup>

Las aguas residuales, son inevitables para las actividades antropogénicas, constituidas por materia orgánica, grasas, sales, detergentes, nutrientes, organismos patógenos, plásticos, o bien dependiendo del tipo de componentes que desechen de forma inadecuada las industrias. La concentración de la contaminación depende del tamaño de la población en la que se encuentren. Por lo que se tienen aguas residuales tanto industriales como domésticas, las cuales en ocasiones las tratan con depuradoras que se constituyen en tres fases; el tratamiento preliminar, en la cual se encargan de reducir los contaminantes presentes, el tratamiento primario, en la que el agua se envía a estanques de decantación, por último, el tratamiento secundario, es un proceso biológico en el que purifican el líquido. Entre otros procesos de tratamiento.<sup>27,28</sup>

Lamentablemente, algunos de estos no son eficientes en la remoción de contaminantes debido a que quedan residuos microscópicos, o bien metales pesados, por lo que no garantizan que el agua sea buena para el consumo humano.<sup>12</sup>

El agua contaminada hace que existan enfermedades infecciosas responsables de la muerte de muchas personas, por lo que es necesaria su purificación. Esto puede

ser resuelto con algunos métodos eficaces como la nanofiltración, ultrafiltración, con electrodiálisis, adsorción, biosorción, filtración por membrana u ósmosis inversa, por mencionar algunos. Una vez hecho cualquiera de estos métodos el agua puede ser de uso convencional no potable.<sup>12</sup>

#### **4.2.1. AGUA COMO DISOLVENTE UNIVERSAL.**

El agua es considerada como disolvente universal, gracias a diferentes características, como que no es inflamable, es una de las moléculas más abundantes en la tierra. Es un disolvente idóneo porque permite disolver iones y moléculas polares. Tiene una gran facilidad de crear puentes de hidrógeno, gracias a los puentes de hidrógeno es capaz de rodear las moléculas del soluto mediante la solvatación. Las propiedades del agua cambian conforme son alteradas las condiciones en la que se encuentra, ya sea de temperatura o presión. Es barata a comparación de otros disolventes. Los catalizadores solubles en agua se pueden reutilizar después de llevar un proceso adecuado de tratamiento. Los reactivos pueden ser poco solubles al agua, ya que agregando un tensoactivo o un agente hidrofílico, puede cambiar la solubilidad con facilidad. Los solutos, tienen que ser hidrofílicos.<sup>29</sup> El agua es necesaria para todo ser vivo e incluso para diferentes procesos que son necesarios para crear objetos necesarios para el ser humano, siendo indispensable ya que ella le dio origen a la vida, es regulador del clima, en pocas palabras el agua está relacionada con todo.<sup>3</sup>

#### **4.3. EXPLORACIÓN EN LA MINERÍA.**

Una de las ventajas que, los metales y los minerales se puedan presentar en algunos lugares en mayor concentración, es debido a la naturaleza de los minerales y los metales, permitiendo explorar y explotar convirtiéndose en una actividad llamada minería.

La minería es una actividad antropogénica que se ha practicado desde tiempos precolombinos. La cual, despertó un gran interés del dominio político y cultural de los conquistadores sobre los pueblos indígenas americanos. Este movimiento

conllevó a la evolución demográfica, además, dependió de distintos factores, tanto naturales, como económicos-políticos y técnicos. Ha sido importante para Estados Unidos, Canadá, México, Bolivia, Chile, Australia, y en algunos países de África, ya que, son proveedores primarios en la extracción de metales y minerales. Por lo que, tradicionalmente se considera una actividad importante para nosotros, debido a los recursos mineros. Con el paso del tiempo, se adquirió fama a nivel mundial, hoy en día el sector minero está prácticamente dedicado a empresas transnacionales. Se tuvo la necesidad de adquirir más superficies dentro del país, ocasionando altos costos e impuestos. <sup>4,30</sup>

#### **4.3.1. ¿PORQUÉ SE HACE MINERÍA?**

La minería representa un gran impacto económico, debido a la demanda mundial. Desde la prehistoria se han utilizado los minerales para la fabricación de armas y herramientas. En la actualidad son indispensables porque se encuentran en todas partes. <sup>4</sup>

Las regiones mineras más importantes del país provienen del norte, en los estados de Sonora, Chihuahua, Coahuila, Zacatecas, Durango y San Luis Potosí, en las cuales podemos encontrar la mayoría de los metales y minerales no metálicos. Sin embargo, se encuentran pequeños depósitos y algunos yacimientos, en los estados de Hidalgo, Guerrero, Oaxaca, Michoacán, Tabasco, Veracruz, Estado de México, que particularmente se expande por todo el país. <sup>30</sup>

La explotación de estas zonas en su mayoría se hace de forma temporal, por lo que dejan un impacto ambiental que varía, desde la contaminación severa en el terreno y sus alrededores, hasta una modificación del relieve de la zona. Los trabajos mineros se realizan de distintas maneras. Generalmente, mediante socavones, túneles o bien tiros contruidos en el subsuelo, aunque también pueden darse explotaciones mineras sobre la superficie de la tierra denominadas a cielo abierto, por lo que hay una contaminación directa a la tierra, agua y aire. <sup>4,30</sup>

#### **4.3.2. PROBLEMÁTICAS Y CONSECUENCIAS DE LA MINERÍA.**

Al terminar el trabajo de la minería, los espacios utilizados quedan abandonados. En muy rara vez las zonas contaminadas son rehabilitadas debido a que los costos de control ambiental son demasiado altos. En diferentes ocasiones las pequeñas y medianas empresas no cumplen con los monitoreos ambientales que las leyes indican. Hoy en día la decadencia de la minería es porque existe una disminución de mercados, encontrándose a un ritmo económico oscilante, por lo que ya no es la actividad económica más importante del país, como lo fue en otras épocas, esto ha llevado a que haya fusiones, inversiones y alianzas con la participación de los mercados extranjeros, la producción actual debe de realizarse con nuevas tecnologías desde la fuerza de gravedad, hasta el uso de maquinaria pesada, para la fase de exploración, como en la explotación, lo que ocasiona que la mano de obra vaya disminuyendo drásticamente.

Cabe destacar que las corporaciones multinacionales buscan ubicar sus plantas productivas en países en los que se den ventajas como mano de obra barata, energía, agua a bajos costos, así como subsidios gubernamentales, reducción de impuestos y de aranceles, normas de seguridad y sanidad más flexibles, además de controles ambientales pocos severos Sin embargo algunos países usan su propio territorio para hacer esta actividad como Estados Unidos, Canadá, Australia, etc. En algunos países desarrollados, ya no se permite la presencia de minerías abandonadas siendo el resultado final de su etapa productiva. Debido a la alta explotación de los metales pesados, la contaminación en México va en crecimiento, dada su toxicidad y abundancia, encontrándose, en ríos, lagos, cultivos, suelos o bien en el aire de las zonas urbanas.<sup>28,31</sup>

Cabe mencionar que debido al manejo inadecuado de los residuos que surgen dentro de la minería, existen cientos de millones de toneladas dispersos en el territorio nacional de los cuales no se conocen sus afectaciones reales al medio ambiente, derivado por la explotación durante décadas, por lo que es importante realizar evaluaciones y desarrollar estrategias para poder descontaminar sin afectar

más a los ecosistemas. Esta contaminación depende de diferentes factores como; las características geográficas en las que se encuentre, el tipo de minado, el impacto que se tuvo en la zona, el tiempo en el que duro el trabajo, el tipo de mineral utilizado y el grado final de la mina.

Otro efecto que pueda surgir en la superficie de la mina; es que puede haber hundimientos, y el agua que llega a brotar queda sin posibilidad de tratamiento, porque es demasiado ácida, además, puede haber pérdida de suelo ocasionando la erosión y la pérdida de los diferentes hábitats.

Es importante mencionar que no todas las superficies minadas se rehabilitan, sin embargo, algunos países han establecido que ya no se pueden dejar minas abandonadas, sin antes reestablecer la zona. Las minas en países desarrollados han servido como museos, bodegas o bien las han restablecido por completo.

México tomo la decisión en el año 2000 de que cualquier empresa minera debía cumplir con cerca de 30 trámites administrativos relacionados con los impactos ambientales.<sup>1,4</sup>

Los principales metales contaminantes son:

- Arsénico (As).
- Cadmio (Cd).
- Cobalto (Co).
- Cobre (Cu).
- Cromo (Cr).
- Estaño (Sn).
- Hierro (Fe).
- Magnesio (Mg).
- Manganeso (Mn).
- Mercurio (Hg).
- Molibdeno (Mo).
- Níquel (Ni).
- Plomo (Pb).
- Zinc (Zn).
- Por mencionar algunos.<sup>25</sup>

Estos metales resultan ser peligrosos debido a su alta toxicidad, ya que, no son biodegradables, al regar los cultivos, las plantas los absorben, logrando incorporarse a la cadena trófica, pasando finalmente a la atmósfera. Además de

contaminar la corteza terrestre, estos minerales llegan a mantos acuíferos contaminándolos.

Para los seres humanos y los animales estos pueden llegar a crear problemas en los tejidos reproductivos, además, se pueden incorporar en las células causando un daño letal; los daños van desde una bronquitis severa hasta tener alteraciones neurológicas.<sup>1</sup>

Los metales pesados no son un problema por completo, ya que, son necesarios para los seres vivos. Las plantas, por ejemplo; necesitan nutrientes químicos para sobrevivir y desarrollarse, los seres humanos y los animales, necesitamos de ellos porque, resultan ser esenciales para algunas funciones fisiológicas. Sin ellos podría haber alteraciones patológicas, se encuentran desde las uñas, hasta la sangre.

Los hay en todas partes e incluso se presentan por medios naturales como en;

- Una actividad volcánica.
- Terremotos.
- Tsunamis.
- Meteoros.
- Procesos de combustión de carburantes fósiles, etc.<sup>1</sup>

El uso de los metales pesados se ha convertido en una actividad económica, la cual tiene diferentes aplicaciones dependiendo del mineral. Por ejemplo, el cobre, oro, plata, aluminio, plomo, hierro, mercurio, zinc, cromo, etc.<sup>32</sup> Son empleados para hacer diferentes productos como en la minería, fundición, metalurgia, aleaciones y aceros, en baterías, electrónica, en la agricultura y ganadería, pinturas y pigmentos, coches, accesorios de joyería, materiales de construcción, en su mayoría para productos industriales, o bien para generar energía.<sup>28</sup> La toxicidad de los metales pesados depende de su persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación. Se encuentran en el medio ambiente y por origen antropogénico.<sup>28,32</sup>

Los metales pesados se encuentran generalmente como componentes naturales, pero en grandes concentraciones son un peligro para el medio ambiente, a tal punto de perder algún ecosistema.

Los seres humanos llegan a tener contacto directo, por las actividades laborales, como en las minas; extrayéndolos en su forma natural, pero en grandes cantidades. En la agricultura; para que los cultivos tengan un crecimiento normal y sin ninguna plaga, utilizan insecticidas y agroquímicos, presentando un problema en los alimentos, ya sea por la forma en la que fueron procesados o bien el agua que bebemos.

Existe un impacto irreversible en el medio ambiente, a causa de todas las actividades antropogénicas, porque, existe un contacto mayor en algunos metales, ya que, son muy utilizados, que provocan una demanda excesiva, estos son; el plomo, mercurio, berilio, níquel, arsénico, cadmio y cromo, entre otros. <sup>6</sup>

#### **4.4. ¿QUÉ SON LOS METALES PESADOS?**

Los metales pesados son aquellos que presentan propiedades metálicas como; una densidad igual o superior a 5 g/cm<sup>3</sup> cuando se encuentran en forma elemental, son tóxicos en concentraciones altas, buenos conductores de electricidad y calor, otro aspecto a considerar es que algunos son necesarios para la vida y otros son considerablemente tóxicos. <sup>4</sup>

Por ejemplo;

- ✓ Arsénico (As): Este elemento es un no metal, se encuentra en el grupo 15 de la tabla periódica, que pertenece a los nitrogenoideos, es tóxico estando presente en el agua, suelo y aire.<sup>33</sup>
- ✓ Cadmio (Cd): Cadmio pertenece al grupo 12, de la familia del zinc, es un elemento tóxico, tiene la capacidad de acumularse en tejidos y organismos causando efectos irreparables.<sup>34</sup>
- ✓ Cobalto (Co): Pertenece a los metales de transición, forma compuestos e iones complejos, tóxico y no se ve afectado por el aire y el agua en condiciones normales<sup>35</sup>
- ✓ Cobre (Cu): Primer elemento descubierto, del latín *cuprum*, que se deriva de *cyprium*, usada para designar la isla de Chipre, perteneciente a los metales, dúctil, maleable y de color rojo, con número atómico 29.<sup>36</sup>

- ✓ Estaño (Sn): Es un elemento químico de la tabla periódica que se encuentra en el grupo 14 de la familia de los carbonoides, tóxico, constituyéndose con carácter metálico.<sup>37</sup>
- ✓ Mercurio (Hg): El mercurio es un metal pesado que se encuentra en el grupo 12 de la familia del zinc, es uno de los metales más utilizados por el hombre y es altamente tóxico, se acumula en todos los seres vivos y no es esencial para ningún proceso biológico.<sup>38</sup>
- ✓ Plomo (Pb): El plomo es un metal pesado, que es tóxico, caracterizado por ocasionar efectos nocivos sobre el tracto gastrointestinal, el sistema renal, entre otros daños a la salud, elemento de la familia de los carbonoides.<sup>39</sup>
- ✓ Zinc (Zn): Es un metal de transición, situado en el grupo 12 de la tabla periódica, el zinc está presente en todas las células animales y vegetales, es necesario para la síntesis del ADN y la regeneración de los tejidos, sin embargo en exceso podría ser muy tóxico.<sup>40</sup> Entre otros.

#### **4.5. CARACTERÍSTICAS RELEVANTES DE LOS METALES A UTILIZAR.**

En esta sección se muestran los metales que se utilizaron en este trabajo de investigación, para su extracción.

##### **4.5.1. COBRE.**

El cobre es un elemento metálico de transición cuyo símbolo es Cu, con número atómico 29, color rojizo y con un brillo sin igual, caracterizado por ser un buen conductor de la electricidad, dúctil y maleable, se encuentra en una gran cantidad de alimentos como los mariscos, algunas nueces, en las legumbres, etc., es un elemento vital para la vida, pero, en exceso puede resultar venenoso. El cobre es uno de los elementos más utilizados en el mundo, en la metalurgia, la electricidad, telecomunicaciones, monedas, medios de transporte, o en la fundición, se muestra en la figura 1.<sup>36</sup>



Figura 1. Cobre, metal de transición.

**Nota:** Vía Wikimedia Commons  
Native\_Copper\_Macro\_Digon3.jpg  
Jonathan Zander, 6 de julio de 2009.  
[https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:  
NatCopper.jpg](https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:NatCopper.jpg)

#### 4.5.2. ESTRONCIO.

El elemento estroncio es un metal alcalinotérreo, el cual tiene el símbolo Sr y número atómico 38, se caracteriza porque es blando, de color plateado, se utiliza en la industria de la pirotecnia, en la cerámica, en pigmentos para pinturas, o medicamentos.<sup>41</sup> Se puede representar en varias composiciones, como mineral de Celestina ( $\text{SrSO}_4$ ) como se muestra en la figura 2.



Figura 2. Celestina ( $\text{SrSO}_4$ ).

**Nota:** Vía Wikimedia Commons  
Coelestin 01.jpg. H. Zell, 16 de agosto de  
2009.  
[https://es.wikipedia.org/wiki/Celestina\\_\(m  
ineral\)#/media/Archivo:Coelestin\\_01.jpg](https://es.wikipedia.org/wiki/Celestina_(mineral)#/media/Archivo:Coelestin_01.jpg)

### 4.5.3. ZINC.

Metal de transición, con símbolo Zn y número atómico 30, esencial para la vida de los seres vivos, participa en el metabolismo de proteínas y ácidos nucleicos, fundamental para el sistema inmunológico, además es considerablemente utilizado en las industrias. En concentraciones altas puede ser nocivo para la salud.<sup>8</sup> En la figura 3 se encuentra el zinc en distintas presentaciones.



Figura 3. Zinc.

**Nota:** Vía Wikimedia Commons Zinc fragment sublimed and 1cm3 cube.jpg. Alchemist-hp, 2 de octubre de 2010.

[https://es.wikipedia.org/wiki/Zinc#/media/Archivo:Zinc\\_fragment\\_sublimed\\_and\\_1cm3\\_cube.jpg](https://es.wikipedia.org/wiki/Zinc#/media/Archivo:Zinc_fragment_sublimed_and_1cm3_cube.jpg)

### 4.6. TÉCNICAS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS.

La contaminación de los metales ha sido por mucho uno de los principales contaminantes, por su composición de acumulación, debido a que no son degradables. Al mismo tiempo la urbanización y las industrias como la minería, la producción de combustible, los insecticidas, entre otras cosas han dejado un gran impacto por lo que ha sido necesario crear procesos para la remoción de éstos, sin dañar al medio. Con el paso del tiempo se han elaborado técnicas, algunas han mejorado, pero otras no. Cada una de ellas tiene sus ventajas y desventajas. Algunas de estas técnicas son:

#### **4.6.1. ELECTRODIÁLISIS.**

La electrodiálisis es una técnica en la cual surge una separación electroquímica, donde los iones son transferidos a través de membranas, utilizando la influencia de una diferencia de potencial eléctrico, sirve para la descontaminación de agua con altas concentraciones de sal, y para el tratamiento de efluentes en la industria. Se trata de una oxidación eléctrica.<sup>23,42</sup>

Entre sus ventajas destacan que:

- Tiene la capacidad de remover iones contaminantes cargados mediante hojas o láminas porosas de resinas de intercambio iónico con una baja permeabilidad relativa para el agua.
- Con esta tecnología las sales disueltas atraviesan las membranas y de esa forma se eliminan las partículas cargadas.

Sin embargo, se tiene algunas desventajas como;

- Existen problemas que pueden causar los sólidos que se tienen en muchos de los flujos de agua
- Se puede usar para el agua con baja salinidad y no con agua de mar, debido al consumo de energía.
- Otra desventaja es que las membranas que se utilizan en este proceso son bastantes costosas.

#### **4.6.2. ADSORCIÓN.**

La adsorción se define como el comportamiento que existe entre los adsorbatos y los adsorbentes, donde su composición interfacial es diferente, la cual no permite que exista una penetración física entre las fases. Puede ocurrir en interfase; Líquida-Gas, Sólida-Gas, Líquida-Sólida.<sup>9</sup> Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura amorfa, existen dos tipos de adsorción; adsorción física y adsorción química.<sup>9,43,44</sup>

La adsorción física (*fisisorción*) tiene como desventajas:

- Se produce si hay un aumento en la concentración de una sustancia disuelta en el interfaz de una fase condensada y una líquida debido al funcionamiento de las fuerzas superficiales.
- Se produce debido a las fuerzas de Van Der Waals.
- Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie.
- A temperaturas altas habrá desorción.
- A presiones bajas habrá desorción.

Pero también tiene ventajas como;

- Se forman multicapas.
- Fuerzas dispersas.
- Puede ser reversible.
- Reacciona por difusión.

Al contrario, la adsorción química (*quimisorción*) se puede ver con las siguientes desventajas:

- Se produce cuando las moléculas reaccionan químicamente con la superficie (en zonas específicas).
- Se forman monocapa.
- Es un proceso irreversible.

Existen algunas ventajas en esta técnica como;

- Se producen enlaces químicos.
- Se forman y se rompen enlaces.
- Atracción entre iones opuestos.
- Pueden existir temperaturas altas.
- Pueden existir presiones bajas.
- En el interior de una fase, las fuerzas se mantienen unidas.

En la figura 4 se representan los fenómenos de absorción y adsorción, en ella se muestra la diferencia entre estos, todo depende de las fases en las que se interactúan, en la parte de absorción las partículas traspasan la interfase sin menor dificultad, debido a que no hay una repulsión por las fuerzas que hay dentro, en cambio en el fenómeno de adsorción las partículas quedan atrapadas en la interfaz, debido a que no pueden romper las interacciones que hay en la interfase.

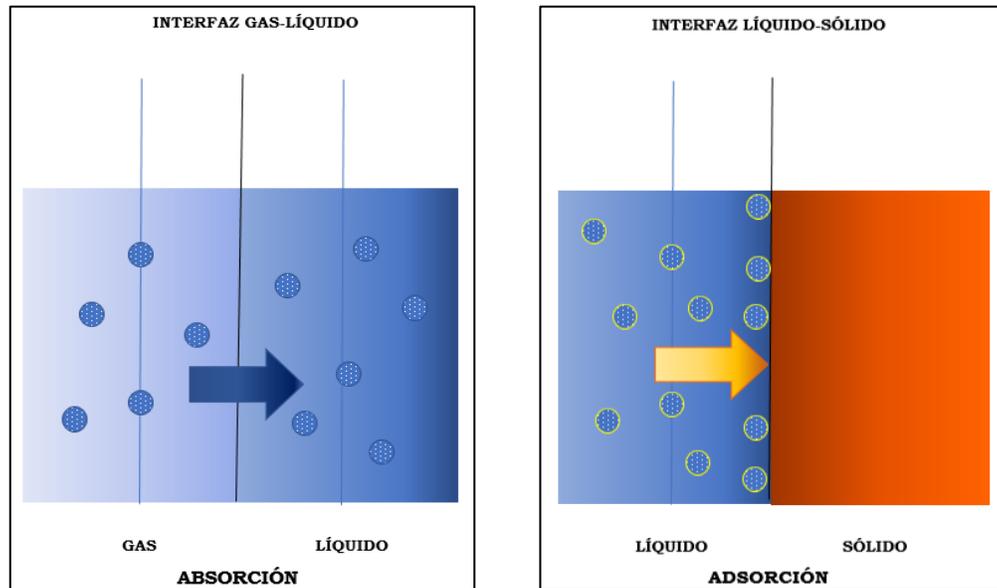


Figura 4. Fenómeno de absorción y adsorción.

#### 4.6.3. BIOSORCIÓN.

La biosorción es un método ocupado para el tratamiento de la contaminación por metales pesados, a través de biomateriales. En este procedimiento se utilizan diferentes adsorbentes para la remoción de metales como:

- Carbón activado.
- Cáscara de cacahuates.
- Materiales vegetales, entre otros.

Este proceso hace que los metales se unan a la superficie de la pared celular. Este es un proceso reversible, el cual consiste en una sola etapa.

No existe crecimiento celular y es parte de la biorremediación que se divide en bioacumulación; por organismos vivos y biosorción; por biomasa muerta. Sin embargo, esta técnica tiene ventajas y desventajas, las cuales se mencionan a continuación<sup>7,8</sup>:

Las desventajas de este método son las siguientes;

- No extrae por completo los metales pesados.
- Posiblemente se generen lodos tóxicos y otros productos que requieren un proceso meticuloso.
- Su eficiencia de extracción es baja.
- Para llevarlo a cabo se necesita una investigación más a fondo, para modelar el proceso.
- Es posible pero no exacto el uso de estas nuevas tecnologías para recuperar las sustancias ya limpias y que se reutilicen en el ciclo productivo.

Sin embargo, este método cuenta con las siguientes ventajas:

- La biosorción participa en el ciclo de la materia, ocurriendo todo el tiempo en el medio ambiente.
- Es un proceso el cual se puede explotar comercialmente.
- Es un incentivo para investigadores, querer hacer un proceso eficiente, rentable y amigable con el medio ambiente.

#### **4.6.4. FILTRACIÓN POR MEMBRANA.**

Una membrana es una barrera o película flexible y resistente, que sirve para separar o conectar dos estructuras adyacentes, permitiendo la transferencia de determinados componentes de un medio al otro, reteniendo el paso a otras partículas. El proceso de filtración por membrana se clasificará de acuerdo con el tamaño de la partícula rechazada. <sup>12,42,45</sup>

La filtración por membrana cuenta con estas ventajas;

- Esta tecnología tiene alta eficiencia.

- Requiere poco espacio y es de fácil operación.
- Este método se usa para el tratamiento de agua potable, aguas residuales industriales, además de ser importante para su manejo en aguas residuales domésticas.

Las desventajas que puede tener este proceso son;

- Genera una enorme cantidad de lodos que contienen metales pesados.
- Las membranas pueden clasificarse de acuerdo con diferentes características como; permeabilidad y solubilidad del soluto. Y el solvente en la superficie y el espesor activo de la película. Esta tecnología es la más utilizada en el mundo para la clarificación y separación de componentes no deseados en la purificación del agua.

#### **4.6.5. ÓSMOSIS INVERSA.**

Este es un proceso de permeación a través de una membrana para la eliminación de iones, moléculas y partículas grandes.<sup>23,42,45</sup>

La ósmosis inversa cuenta con las siguientes ventajas;

- Con ayuda de esta tecnología se puede purificar el agua contaminada.
- Esta técnica es muy eficiente, ya que permite la separación de las sales disueltas.

Pero se cuenta con las siguientes desventajas;

- Es necesario la utilización de mucha energía debido a que funciona mediante el uso de presión el cual hace que se alcance un equilibrio entre una solución menos concentrada a una solución más salina.
- Cuanto mayor es la salinidad del agua, tendrá que ser mayor su presión osmótica a superar.

#### **4.6.6. NANOFILTRACIÓN.**

Es una técnica de tratamiento de agua que utiliza membranas con poros muy pequeños, tiene características importantes una de ellas es la ligera carga que presenta su superficie la cual permite el rechazo de solutos, la nanofiltración, es una tecnología prometedora e innovadora que puede ser ampliamente aplicada en el agua potable y el tratamiento de efluentes industriales. <sup>12</sup>

La nanofiltración, es una técnica para el tratamiento de agua que cuenta con las siguientes ventajas;

- Sus características permiten disminuir la presión de alimentación.
- Permite rechazar solutos según su tamaño y forma, debido a sus poros.
- La nanofiltración, por medio de sus membranas, permite el rechazo por carga, ya que, se tiene una interacción entre las sales y la membrana.

Tiene las siguientes desventajas;

- Es necesario de un diseño el cual permita que su vida útil sea óptima.
- Se debe de tomar en cuenta la presencia de sólidos que quedan suspendidos en la alimentación de la membrana.

#### **4.6.7. ULTRAFILTRACIÓN.**

La ultrafiltración, es un proceso con el cuál se consigue la separación de solutos de alto peso molecular. Este proceso se emplea para la purificación del agua, o para alcanzar valores razonables de eficiencia para su purificación. <sup>45</sup>

Con este proceso se obtienen las siguientes ventajas;

- Se puede utilizar para separar macromoléculas, que incluyen bacterias y virus.
- Se utiliza ampliamente en el fraccionamiento de leche y suero.
- También se utiliza en la división proteica.

Sus desventajas son;

- No es muy recomendada, debido a su tamaño de poro, que, solo permite la remoción de macromoléculas.

#### **4.6.8. ADSORCIÓN MEDIANTE INMOVILIZACIÓN DE FIBRA DE PLUMA DE POLLO EN SÍLICA GEL.**

Con el paso de los años las investigaciones van en aumento, por lo que, el proceso de adsorción ha tenido diferentes modelos para la extracción de metales pesados. Uno de ellos es mediante la inmovilización de fibra de pluma de pollo en sílica gel. Este proceso, es de gran ayuda debido a que actualmente el contacto con los metales pesados en gran concentración llega a ser demasiado peligroso.

Los investigadores han utilizado diferentes técnicas de adsorción u otros procesos como; intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis, filtración, ultrafiltración, entre otros métodos. Que, si bien pueden ser útiles, no son rentables o no son tan eficientes.

Esta técnica se basa inmovilizando la fibra de la pluma de pollo en sílica gel, convirtiéndolo en un polímero, para que posteriormente pueda extraer algunos metales, como; Cr, Cd, Pb. <sup>13</sup>

Este proceso cuenta con las siguientes ventajas;

- Bajo costo de producción.
- Requerimiento de una fuente natural, en comparación con otros tipos de adsorbentes.
- No es tóxico y es natural.
- Muestra una tasa de adsorción alta.
- La pluma de pollo es un residuo avícola industrial, por lo que, se generan grandes cantidades.

Es un proceso nuevo, sin embargo, cuenta con las siguientes desventajas;

- Las plumas fueron estudiadas para la remoción de cromo y zinc, sin embargo, tuvieron que ser tratadas previamente con  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ .
- Es necesario alcanzar un pH de 2, para inmovilizar la pluma de pollo en sílica gel.
- Se debe lavar con agua desionizada al obtener el polímero para retirar los sulfatos.
- Debe llevarse a un secado a  $60^\circ\text{C}$ .

#### **4.7. NECESIDAD DE NUEVOS MÉTODOS DE REMOCIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS.**

Hoy en día se busca crear nuevos procesos de remoción de metales mediante fuentes renovables, ya que, en su mayoría se utilizan fuentes sintéticas, que, generalmente no son tóxicas y pueden llegar a tener una alta adsorción, como los líquidos iónicos, que tienen como principal función la extracción de los distintos metales pesados, que se encuentran en el agua, es importante mencionar que el primer líquido iónico, fue sintetizado en 1914 por el químico Paul Walden.<sup>15</sup>

Por lo que, es necesario el uso de nuevas tecnologías que sean innovadoras. Con el paso del tiempo se han mejorado estos métodos, buscando fuentes amigables con el medio ambiente, por ejemplo, los DES; que, son una buena alternativa para la extracción de metales, por ser de origen natural<sup>46</sup> incluyendo los líquidos iónicos de nueva generación.

En este proyecto se presenta el desarrollo de DES mostrando un panorama más amplio. Cabe mencionar, la extracción líquido-líquido es un proceso para separar los componentes en una solución que se encuentra en dos fases inmiscibles. Es muy importante para el proceso de este trabajo de tesis, ya que, es parte fundamental en el desarrollo de los DES.

## **5. MARCO TEÓRICO.**

Los disolventes juegan un papel importante en la extracción de metales y otros compuestos que se extraen desde sus fases acuosas. Por lo que, este proyecto de tesis se centra en el desarrollo de nuevos disolventes que son amigables con el medio ambiente en los procesos de remoción de metales.

### **5.1. ¿QUÉ SON LOS DISOLVENTES?**

Un disolvente se define como una sustancia la cual es el medio dispersante de una disolución. Los disolventes se encargan de rodear al soluto, interaccionando con sus moléculas haciendo un efecto de solvatación. Además, es el componente que se encuentra en mayor cantidad en una disolución, en la cual se obtiene una solución resultante que puede ser homogénea o heterogénea. Son utilizados a nivel industrial y a pequeña escala, además se pueden ocupar para diferentes cosas como; para disolver materias primas, para la limpieza, como agente tensoactivo, también para purificación y/o separación de compuestos químicos básicos.<sup>29</sup>

#### **5.1.1. TIPOS DE DISOLVENTES.**

Los disolventes pueden ser clasificados según su tipo, como en hidrofílicos, hidrofóbicos, alifáticos, cíclicos, polares, apolares, aromáticos, etc. Por lo que se tiene;

##### **1. Aromáticos:**

Estos compuestos se caracterizan por tener baja viscosidad, al contrario de su tensión superficial que es alta, se evaporan rápidamente, y en grandes cantidades pueden ser demasiado tóxicos.<sup>47</sup>

##### **2. Polares:**

Cetonas: Las cetonas están formadas por un grupo carbonilo, características por tener una viscosidad baja y alta volatilidad, son mayormente utilizadas industrialmente.<sup>47</sup>

Alcoholes: Compuestos derivados de varios grupos hidroxilos, divididos en primarios, secundarios y terciarios, caracterizados por formar enlaces de hidrógeno.<sup>47</sup>

### 3. No polares:

Clorados: Algunos clorados ligeros se utilizan industrialmente como en pinturas, imprentas, en farmacéuticos, entre otros. Las descargas al ambiente pueden ocasionar daños irreversibles, debido a que no son biodegradables.<sup>48</sup>

### 4. Alifáticos:

Son compuestos obtenidos a partir de la destilación de naftas o de gas natural, son incompatibles con el calor debido a que producen un aumento de presión, se utilizan en la fabricación de tintas o como desengrasante.<sup>49</sup>

### 5. Hidrofilicos/Hidrofóbicos:

Líquidos iónicos: Consiste en iones únicamente, por lo que son sales compuestas que se caracterizan por ser líquidas a temperatura ambiente o bien a temperaturas debajo de 100°C, sus aplicaciones son variadas, por ejemplo, se utilizan en la separación de hidrocarburos (aromáticos/no-aromáticos), en baterías, catalizadores, separación de metales, síntesis de polímeros, etc.<sup>15,16,50,51</sup>

### 6. Fluidos supercríticos:

Un fluido supercrítico, es cualquier sustancia a una temperatura y presión por encima de su punto crítico termodinámico, debido a sus peculiares características, ya que, pueden cambiar su densidad, por lo que se pueden utilizar en algunos procesos de extracción.<sup>52</sup> Etc.

Existen disolventes que se clasifican dependiendo a su capacidad de disolver.

- Los disolventes diluidos son aquellos que contienen menos soluto.
- Los disolventes saturados son aquellos que contienen la máxima cantidad del soluto a una temperatura específica.

- Los disolventes sobresaturados son aquellos que contienen más soluto del que puede haber en una disolución saturada.<sup>29</sup>

También se pueden clasificar por su estado físico, como se muestra en la figura 5.



Figura 5. Clasificación de disolventes por estado físico.

### 5.1.2. DISOLVENTES CONVENCIONALES.

Existen dos tipos de disolventes convencionales; los disolventes polares y los no polares.

1. Los disolventes polares son sustancias las cuales presentan un polo positivo y un polo negativo, cuyas moléculas están distribuidas en la nube electrónica asimétricamente.

Estos disolventes polares, se dividen en polares próticos, por ejemplo, una molécula de agua, (en general aquellos disolventes que contengan en su estructura los enlaces H-O y N-H). Los polares apróticos se diferencian porque no contienen enlaces O-H o H-O.

Como se puede observar en las figuras 6-10, se muestran algunos disolventes polares;

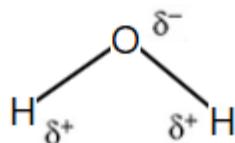


Figura 6. Molécula del agua.

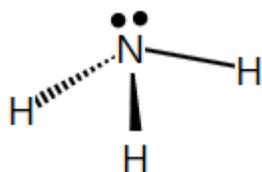


Figura 7. Estructura amoníaco.

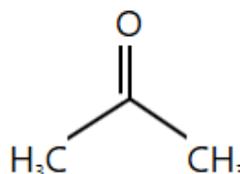


Figura 8. Estructura acetona.

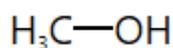


Figura 9. Estructura metanol.

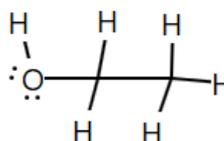


Figura 10. Estructura etanol.

2. Los disolventes apolares, son sustancias orgánicas cuyas moléculas están distribuidas en la nube electrónica simétricamente, por lo que estas sustancias no contienen polo positivo y negativo. <sup>29</sup>

Como se puede observar en las figuras 11-14, se muestran algunos disolventes apolares, por ejemplo;

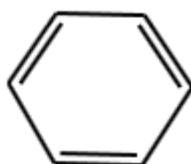


Figura 11. Estructura benceno.

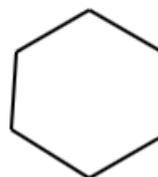


Figura 12. Estructura ciclohexano.

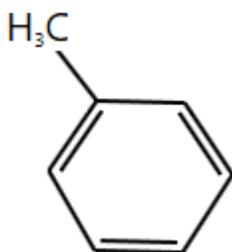


Figura 13. Estructura tolueno.

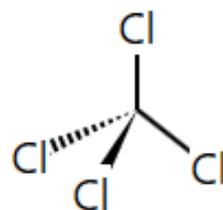


Figura 14. Estructura tetracloruro de carbono.

### 5.1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS (DISOLVENTES).

Si bien es cierto los disolventes son esenciales en algunos procesos, se cuenta con varias desventajas, por lo que, es necesario que se implementen nuevos disolventes. A continuación, se mencionan las ventajas y desventajas:

Algunas de las ventajas es que con ayuda de los disolventes las reacciones pueden trascender con mayor velocidad, debido a su expansión. Otra ventaja es que no todos los reactivos tienen que disolverse. Los disolventes pueden actuar como caudales de transferencia de calor. Y llegan a ser importantes para que las reacciones se lleven a cabo, seguras y con buen rendimiento.

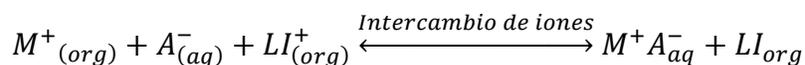
También se cuenta con varias desventajas, por mencionar una es que dependerá del medio en el que se encuentren las soluciones para que se pueda llevar a cabo una reacción. Para las reacciones en las que impliquen un intermedio iónico estas serán más rápidas en disolventes polares. Por el contrario, con las sustancias orgánicas que lleven como intermedio covalente tendrán como resultante una mejor interacción con disolventes apolares. Otra desventaja es que el disolvente afecta directamente el equilibrio de una reacción. Y finalmente por mencionar otra desventaja es que el disolvente afecta en la velocidad de las reacciones.

## 5.2. ¿QUÉ SON LOS LIQUIDOS IÓNICOS?

Los líquidos iónicos, se forman por la mezcla de cationes orgánicos y aniones inorgánicos u orgánicos. Una de las características de estas sales compuestas es que son líquidas a temperatura ambiente o bien los son a temperaturas debajo de 100°C.<sup>15,16,50,51</sup>

Los líquidos iónicos han sido examinados por diferentes investigadores tales como Thomas Welton, miembro del grupo directivo del programa de diversidad de la Royal Society, J.D. Holbrey, K.R. Seddon entre otros.<sup>15</sup>

Algunos líquidos iónicos se descomponen al contacto con el aire y el agua. En particular los líquidos iónicos son sales líquidas a temperatura ambiente y están constituidos exclusivamente por iones.<sup>16</sup> Los cuales aplican en la extracción de metales desde sus fases acuosas. La siguiente ecuación química muestra en forma general el equilibrio para la extracción de iones metálicos por medio de un intercambio iónico.<sup>53</sup>



Una descripción general tanto física como química es que estos líquidos poseen propiedades especiales, como baja volatilidad, alta estabilidad térmica, química, baja inflamabilidad, y debido a su baja simetría les proporciona bajos puntos de fusión, etc.<sup>15</sup>

Se puede tener una infinidad de aplicaciones como lubricantes, en baterías, células de combustible, como agentes para recubrir enzimas y estabilizarlas en medios no acuosos obteniendo biocatalizadores<sup>54</sup>, en procesos de separación o bien en extracciones de compuestos, etc. Los líquidos iónicos tienen una estructura, la cual permite que no tengan tendencia a cristalizarse, además de que poseen de una red de enlaces de hidrógeno<sup>51</sup>, debido a una estructura que se comporta extremadamente ordenada.<sup>54</sup>

### 5.2.1. LÍQUIDOS IÓNICOS PRÓTICOS Y APRÓTICOS.

Los líquidos iónicos pueden ser hidrofílicos o hidrofóbicos, es necesario seleccionar muy bien a los iones que compondrán al LI. Esta selección se hace para que este pueda cumplir con buenas propiedades químicas.<sup>51</sup>

Los líquidos iónicos se dividen en dos grandes categorías que se suele distinguir entre disolventes de primera y segunda generación.

En la primera generación, se encuentran aquellos, basados en mezclas eutécticas con aniones; como haloaluminatos<sup>16</sup>, estos líquidos iónicos se caracterizan por ser extremadamente higroscópicos, por lo que generalmente se restringe a atmósferas secas.<sup>51</sup> La estructura de un aluminato es  $Al_2X_7$  siendo  $X = F, Cl, Br, I$ .

En la segunda generación a aquellos basados en aniones discretos como  $[BF_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[SCN]^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SbF_6^-$  entre otros, estos se caracterizan como casi neutros y estables, debido a que tienden a presentar viscosidades menores y conductividades altas<sup>55</sup>, sin embargo tienen una fuerte reacción con ácidos fuertes de Lewis y el agua.<sup>16,51</sup> Los aniones mencionados anteriormente se muestran en las figuras 15-19:

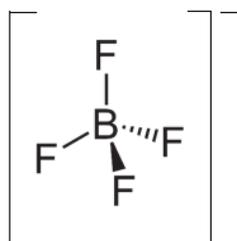


Figura 15. Ion Tetrafluoroborato.

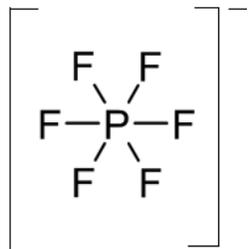


Figura 16. Ion Hexafluorofosfórico.

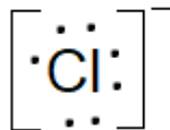


Figura 18. Ion cloruro.

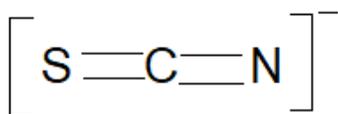


Figura 17. Ion Tiocianato.

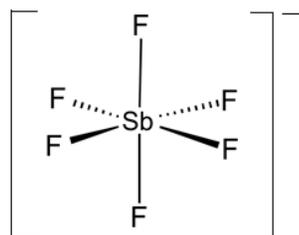


Figura 19. Hexafluoruro de antimonio.

Algunos cationes importantes para la obtención de algunos LI se muestran a continuación en las figuras 20-23.<sup>56</sup>

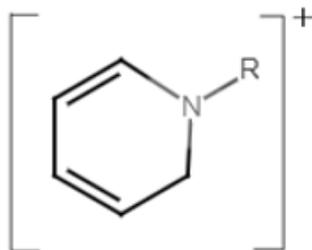


Figura 20. N-Alquil-Piridinio.

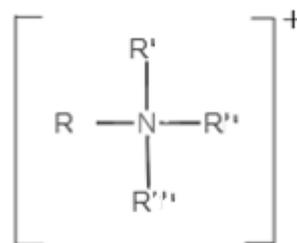


Figura 22. Tetra-alkil-amonio.

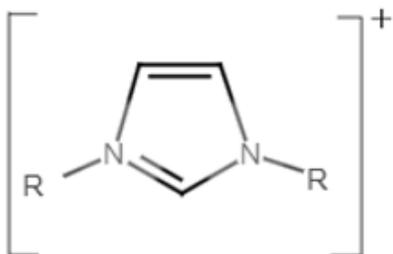


Figura 21. N,N'dialquil-imidazolio.

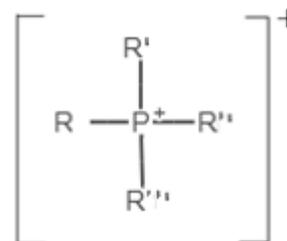


Figura 23. Tetra-alkil-fosfonio.

Sin embargo, se debe hacer referencia a una tercera generación denominada “task specific ionic liquids” (TSILs), en la que se caracteriza que los líquidos iónicos tienen distintos grupos funcionales, que están diseñados para una aplicación específica.<sup>16</sup>

Los líquidos iónicos se pueden diseñar con las propiedades deseadas, por lo que es una gran ventaja, debido a que se le puede dar forma para que sirva a una aplicación concreta.<sup>51</sup> Algunos líquidos iónicos se muestran a continuación en las figuras 24 y 25, son algunas estructuras moleculares más utilizadas como electrolitos para aplicaciones de actuadores de placas de circuitos, por mencionar algunos.

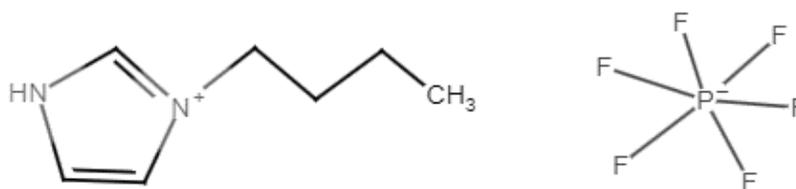


Figura 24. Líquido iónico BMIM PF6, empleado como electrolito

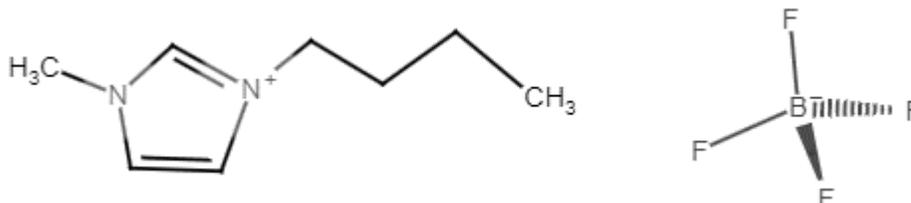


Figura 25. BMIM BF4

### 5.2.2. LÍQUIDOS IÓNICOS HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS.

Cabe destacar, que otra propiedad importante de los líquidos iónicos es cuan miscible pueden ser, con esto se determina su hidrofobicidad o hidrofílicidad. Generalmente los líquidos iónicos hidrofóbicos, son fuertemente higroscópicos. La hidrofobicidad, puede ser modificada mediante el diseño de la estructura del líquido iónico.<sup>16</sup>

Los líquidos iónicos se caracterizan por tres componentes estructurales básicos, estos componentes encabezan primero a un catión con el anión, como segunda

parte hay un grupo de cabezas cargadas y en tercer lugar se encuentra la cola larga neutra (generalmente alifática). Las propiedades físicas dependen de una gran medida de estas características.

### **5.2.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS (LÍQUIDOS IÓNICOS).**

El uso de líquidos iónicos presenta diferentes ventajas y desventajas.

Algunas desventajas son las propiedades físicas, ya que no siempre se conocen. Su viscosidad, es usualmente, más alta que la de los solventes. Y comúnmente se desconoce su toxicidad a pesar de su efecto como solvente en reacciones químicas, su polaridad depende significativamente del tipo de aniones y cationes de los cuales esté compuesto.

La estructura de un líquido iónico se puede eludir utilizando caracterizaciones empíricas solutos-solventes, ya que existen diferentes especies. Algunas estructuras poseen cadenas alifáticas más cortas o estructuras que no se prestan a la formación de grandes dominios alifáticos. Los líquidos iónicos, presentan una estructura compleja, debido a que las especies son grandes por los iones y entre cada especie, hay poco espacio de radio, lo cual hace que algunas propiedades físicas sean malas a comparación de los disolventes eutécticos, ya que les afecta en su viscosidad, densidad o bien en la conductividad.<sup>55</sup>

La heterogeneidad espacial puede seguir siendo significativa, sin embargo, existe un método empírico que puede describir la polaridad del disolvente siendo este el desarrollo de relaciones de energía lineal libre (LFER), que es un enfoque matemático para cuantificar las observaciones químicas.<sup>16</sup>

Por lo contrario, existen ventajas que, con ayuda de los líquidos iónicos, habrá la posibilidad de diseño de nuevos líquidos iónicos con propiedades específicas. Los líquidos iónicos han causado sensación debido a que pueden ser usados en diferentes aplicaciones, ya que, con ayuda de estos se pueden hacer múltiples cosas como; sensores, baterías, capacitores, lubricantes, líquidos de extracción o de extracción-desulfuración<sup>57</sup> y solventes utilizados, en síntesis, catálisis, bio-

catálisis<sup>54</sup> y polimerizaciones, se pueden utilizar como disolventes en la industria de proceso de separación. Pueden ser diseñados según las necesidades de la aplicación.

Los líquidos iónicos no son volátiles, debido a esta propiedad es fácil poder reemplazar a los disolventes orgánicos que si lo son.<sup>57</sup>

### **5.3. ¿QUÉ SON LOS DES?**

Los DES fueron creados por primera vez como una alternativa adicional para la extracción de metales y para su utilización en algunas otras aplicaciones como baterías, catalizadores<sup>58</sup>, tensoactivos, en nanopartículas, en procesos de aleación<sup>59,60</sup>, en la recuperación de aceites pesados como el petróleo<sup>61</sup> etc., la diferencia entre los DES y los líquidos iónicos se caracteriza por la posibilidad de ser completamente de origen natural y amigables con el medio ambiente. En particular, se pueden producir DES sin mayor problema ya que son simultáneamente biodegradables e hidrofóbicos, el cual se considera como una gran ventaja. El término DES se refiere a aquellos líquidos que son el resultado de la composición eutéctica de dos o más mezclas (la relación molar de los componentes que proporciona el punto de fusión más bajo).<sup>62</sup>

Los disolventes eutécticos, consisten en la formación de dos o más especies, que tienen donantes de enlaces de hidrógeno (HBD) y aceptores de enlaces de hidrógeno (HBA) que dan como resultante un compuesto eutéctico.<sup>57</sup> En el proceso de formación los DES, contienen iones grandes, no simétricos, estos se obtienen mediante la mezcla de una sal de amonio cuaternaria con una sal de algún metal o un donante de enlace de hidrógeno (HBA) resultando una sal con punto de fusión bajo, en relación con los puntos de fusión de cada uno, en el cual existen los hidrógeno donadores (HBA) y los hidrógeno receptores (HBD) <sup>63</sup>

Los DES se caracterizan por formarse de compuestos sólidos a temperatura ambiente, que al mezclarse y llevándolos a su punto de fusión, se hacen líquidos, a través de enlaces de hidrógeno, formándose así un equilibrio termodinámico. <sup>46</sup>

Es importante destacar, que dependiendo de las características que tengan los compuestos (HBA:HBD) antes de mezclarse, será la resultante de un DES, con ciertas características en cuanto a su temperatura, viscosidad, densidad, el tamaño que exista entre elementos (radio), conductividad iónica, tensión superficial, su biodegradabilidad, toxicidad, por mencionar algunas características.<sup>51</sup>

Se muestra a continuación en la figura 26, un diagrama de fases de un disolvente eutéctico; siendo este una mezcla de componentes con sus respectivos puntos de fusión mínimos, que, además, se encuentran en estado puro a temperatura ambiente y al fusionarse se obtiene como producto un disolvente eutéctico profundo<sup>64</sup>.

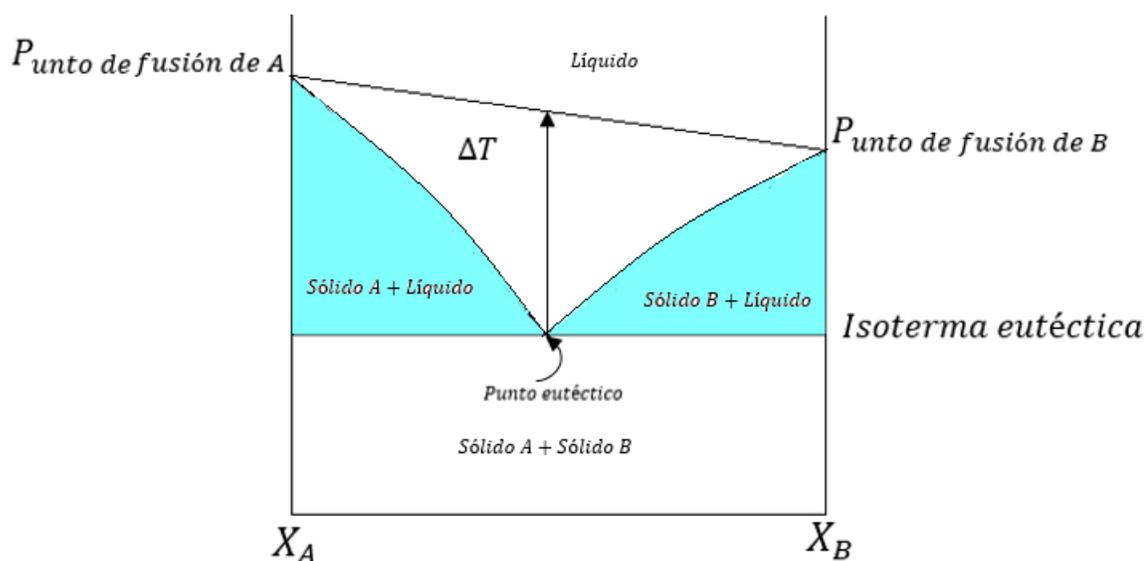


Figura 26. Diagrama de fases DES.

Las propiedades físicas de estos disolventes son similares a la de los líquidos iónicos a temperatura ambiente, al contrario de los compuestos por separado, que su punto de fusión es mayor. Estos disolventes eutécticos provienen de dos sustancias sólidas que no necesariamente están formados por especies iónicas, ya que también pueden componerse de especies no iónicas, que al mezclarse forman un líquido que lleva la temperatura eutéctica. La viscosidad y la conductividad son controladas mediante la movilidad iónica, y las investigaciones previas se han expandido para que en la formación se puedan utilizar sales hidratadas donantes

de hidrógenos.<sup>55</sup>. Los DES son formados a partir de aniones complejos que dan como resultado sales que no son sensibles al agua y generalmente son más viscosas que ésta.<sup>51,65</sup>

Se tiene un DES debido a la depresión que surge en el punto de fusión. Aunque son solubles entre varios solutos pueden existir dificultades en cuanto a pureza, toxicidad y/o bien económicos, además de que llegan a tener buena miscibilidad con líquidos moleculares. Cuando se forman estos disolventes eutécticos, existe una deslocalización de carga mediante enlaces de hidrógeno entre el haluro y la amida<sup>66</sup>, sin embargo no todos los DES están formados de amida, por ejemplo, como se muestra en la figura 27-29 con la reacción de cloruro de colina-glicerol, el DES formado por cloruro de colina y urea, o el formado por cloruro de colina y etilenglicol.

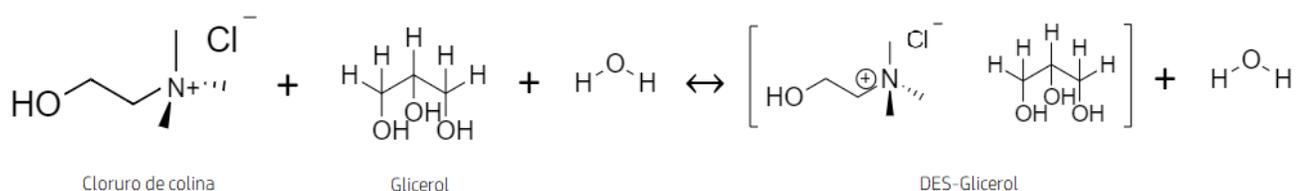


Figura 27. Ejemplo de DES-Glicerol.

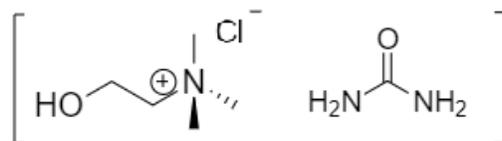


Figura 28. Ejemplo de Cloruro de colina y urea.

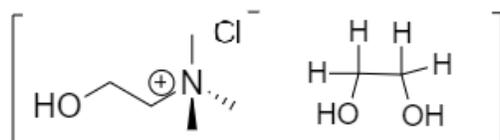


Figura 29. Ejemplo de cloruro de colina y etilenglicol.

Los puntos de fusión son influenciados por las proporciones molares que tienen los compuestos. En cuanto a densidad, se ha demostrado que la mayor parte de los disolventes eutécticos, tienden a ser más densos que el agua debido a su composición molecular.<sup>58,67</sup>

Las primeras investigaciones fueron realizadas con cloruro de colina, con urea en relación (1:2), como se muestra en la figura 30. En el cual se pueden ver los puentes de hidrógeno.<sup>68</sup>

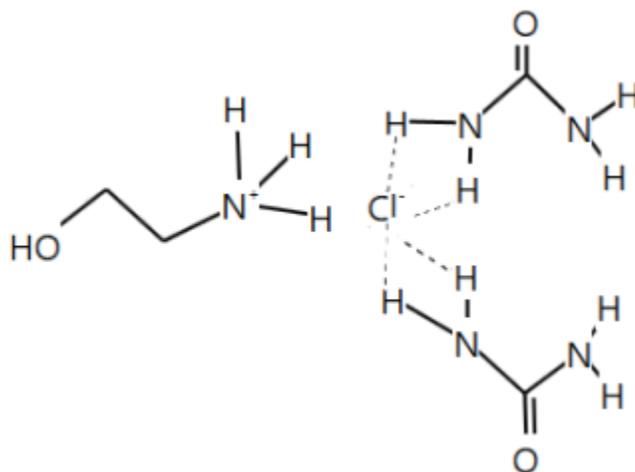


Figura 30. Interacciones de enlace de hidrógeno según la literatura, para la mezcla eutéctica de cloruro de colina / urea (1: 2).

Se pueden realizar muchas más mezclas eutécticas con sales catiónicas (HBA) y con donadores de hidrogeno (HBD), por ejemplo, en las figuras 31-37 se muestran las estructuras de algunas sales catiónicas;

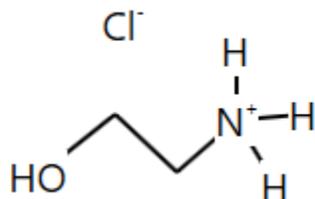


Figura 31. Estructura química del cloruro de colina (ChCl).

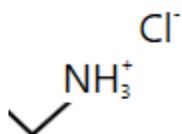


Figura 32. Estructura química de EtNH<sub>3</sub>Cl.

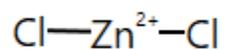


Figura 33. Estructura química del cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>).

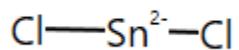


Figura 34. Estructura química de cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>).

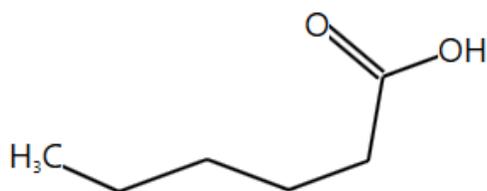


Figura 35. Estructura química ácido hexanoico.

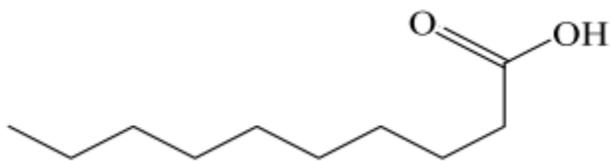


Figura 36. Estructura química ácido decanoico.

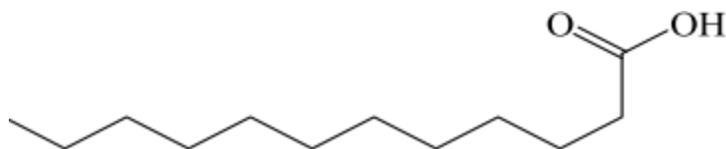


Figura 37. Estructura química ácido dodecanoico.

Otra propiedad fundamental que cabe señalar es la viscosidad que tienen al obtener los DES, particularmente son altamente viscosos. Esta propiedad depende de la naturaleza de las especies iniciales y de las interacciones que puedan tener al mezclarse, debido a varios factores como la relación molar, la temperatura, la densidad, etc.<sup>67</sup>

Los cationes inorgánicos, no pueden formar disolventes eutécticos a temperatura ambiente, debido a que poseen una densidad de carga muy alta, sin embargo se pueden formar con puntos de fusión menores a 150°C.<sup>55</sup>

La síntesis de estos disolventes es respectivamente simple porque no es necesario utilizar disolventes orgánicos, pues son amigables con el medio ambiente a causa de que en su mayoría provienen de materias primas accesibles y que se pueden eliminar fácilmente.<sup>57</sup>

### 5.3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS DISOLVENTES EUTÉCTICOS.

Los disolventes eutécticos, se clasifican según su naturaleza independiente, tienen en común su composición debido a la mezcla de un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBD), con un donante de enlaces hidrógeno (HBA), en una relación molar específica dando como resultado un disolvente eutéctico. Este disolvente eutéctico, es la resultante de una depresión del punto de fusión del disolvente. Los disolventes eutécticos se clasifican según su naturaleza, por lo que se dividen en 4 tipos.<sup>69</sup>

Tipo 1; En el tipo 1 están aquellos, que se forman a partir de sales cuaternarias de amonio y un haluro metálico. Por ejemplo, cloruro de plata (AgCl), cloruro de cobre (CuCl<sub>2</sub>) o bien cloruro de litio (LiCl), cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>), cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), cloruro aluminato/imidazol, cloruro de hierro (FeCl<sub>3</sub>), cloruro de cadmio

(CdCl<sub>2</sub>), cloruro de lantano (LaCl<sub>3</sub>), e incluso el cloruro de itrio (YCl<sub>3</sub>), entre otros.<sup>57,63</sup> En la figura 38 se muestra la estructura de una sal de amonio cuaternaria con un haluro metálico representado por X<sup>-</sup>

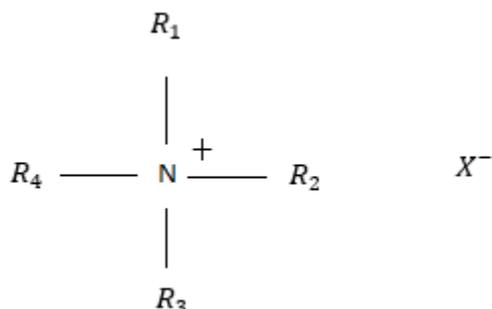


Figura 38. DES de tipo 1. Sal cuaternaria de amonio con un haluro metálico.

Tipo 2; En el tipo 2 se encuentran aquellos que se forman a partir de sales cuaternarias de amonio, y un haluro metálico hidratado, en esta generación de DES es aplicable en las grandes industrias al ser barato y al tener un buen manejo en el procesamiento.<sup>63</sup> En la figura 39 se representa una sal cuaternaria de amonio con un haluro metálico hidratado.

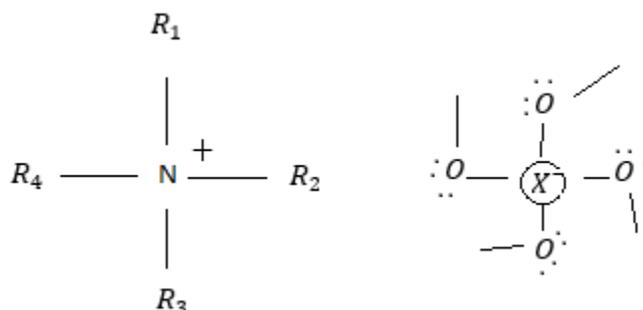


Figura 39. DES de tipo 2. Sal cuaternaria de amonio con un haluro metálico hidratado.

Tipo 3; En esta generación de tipo 3, los disolventes se forman con sales cuaternarias de amonio y con HBD (donantes de enlaces de hidrógeno), entre los que incluyen cloruros, metales de transición y óxidos, estos DES formados, no son reactivos con el agua, en la mayoría de las veces son biodegradables, es de fácil preparación y baratos, se pueden encontrar en varias aplicaciones como catalizadores, en la separación de compuestos, en la transferencia de calor de

algunos fluidos, entre muchas más.<sup>55,57,63</sup> La figura 40, está representando un DES de tipo 3 con una sal cuaternaria de amonio y un donador de enlaces hidrógeno.

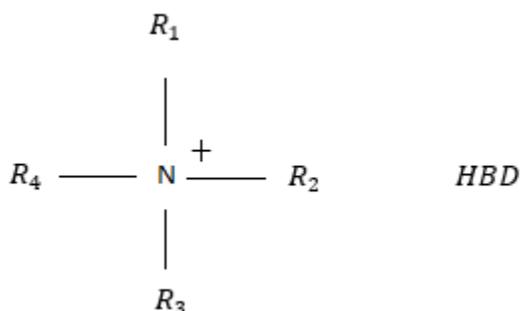


Figura 40. DES de tipo 3. Sal cuaternaria de amonio con un donador de enlaces de hidrógeno.

Tipo 4; Son desarrollados a partir de haluros metálicos, con HBD, algunos de los cationes pueden poseer una densidad alta por lo que no se podrán formar disolventes eutécticos, pero pueden ser afines de algunos compuestos como la urea.<sup>55,57,63,69</sup>

La mayoría de los DES son fáciles de preparar, con un bajo costo, y son biodegradables.<sup>63</sup>

#### **5.4. SUSTANCIAS UTILIZADAS EN ESTE TRABAJO DE TESIS PARA FORMAR NUEVOS DES.**

En este proyecto de tesis, se trabajó con distintas sustancias, particularmente extraídas de alguna fuente natural, ya que, se buscaba extraer metales pesados sin afectar al medio ambiente, por lo que se investigaron diferentes fuentes bibliográficas; estas son las sustancias utilizadas;

##### **5.4.1. ÁCIDO HEXANOICO.**

Considerado ácido graso de cadena corta encontrándose en la dieta común de cualquier persona, por ejemplo, en grasas lácteas y aceites animales, e incluso está presente en el mal olor de los calcetines sucios.

Su fórmula es  $C_6H_{12}O_2$  con la estructura química de la figura 41;

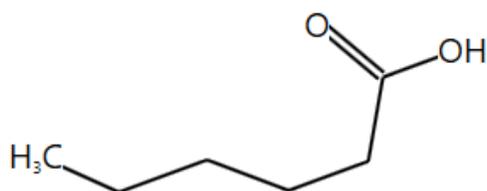


Figura 41. Estructura química del ácido hexanoico.

#### 5.4.2. ÁCIDO OCTANOICO (ÁCIDO CAPRÍLICO).

Distinguido por ser un ácido graso saturado de cadena media, se encuentra de forma natural en la grasa láctea de algunos mamíferos, aceites de coco, aceite de almendra de palma, aceites de palma<sup>70-73</sup> o bien en el sudor y leche de las cabras<sup>74,75</sup>.

Su fórmula es  $C_{18}H_{34}O_2$  con estructura química como se muestra en la figura 42;

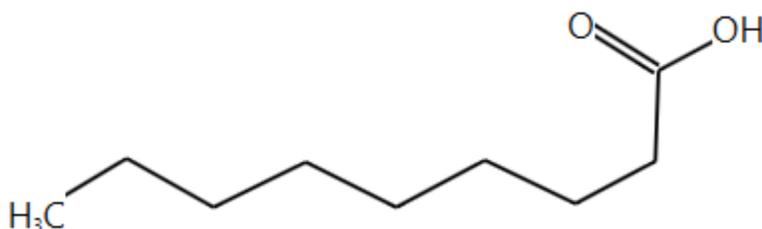


Figura 42. Estructura química del ácido octanoico.

#### 5.4.3. ÁCIDO OLEICO.

Es un ácido graso monoinsaturado, conocido por ser uno de los ácidos más común, ya que, se encuentra en todos los aceites y grasas, esencialmente en el aceite de oliva<sup>76-78</sup>, el aguacate, aceite de canola, en el aceite de girasol y cártamo.<sup>79</sup>

Su fórmula es  $C_{18}H_{34}O_2$  con la estructura química representada en la figura 43;

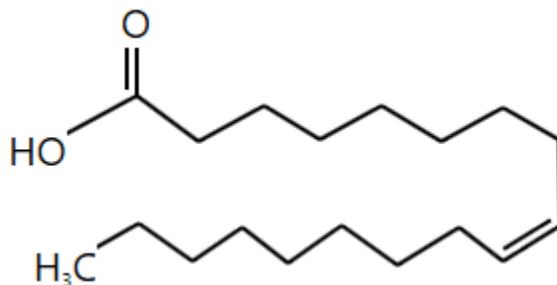


Figura 43. Estructura química del ácido oleico.

#### 5.4.4. MENTOL.

Es un alcohol monocíclico, además es un componente natural, que se encuentra en aceites de diferentes especies de menta, se puede obtener por destilación natural de las hojas de menta, y sirve por ejemplo; para hacer cremas dentales o gomas de mascar, principalmente para llevar el sabor refrescante a alguna comida, bebida y/o medicamentos, también, se puede utilizar como un ingrediente esencial para insecticidas, aromatizantes, o si se desea enfriar algunos productos, ya sean farmacéuticos o de alimentos.

Sus características principales la destacan por ser una sustancia cristalina de olor y sabor a menta, solida a temperatura ambiente, y liquida a 40 °C. <sup>80</sup>

Su fórmula es C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O como se muestra en la figura 44;

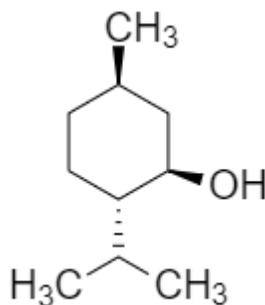


Figura 44. Estructura química del mentol.

El mentol es utilizado como un HBA, debido a que los ácidos carboxílicos actúan como HBD en la formación de los DES. Sin embargo, cuando los ácidos aceptan H, pasan a ser HBA y el mentol dona el H convirtiéndose en un HBD. Puede haber un sinfín de posibilidades.

Si bien en este trabajo de tesis se utilizaron ácidos carboxílicos, en la preparación de DES también se pueden utilizar aminoácidos o aminas.

## 6. METODOLOGÍA.

Para cumplir con los objetivos, se siguió la siguiente metodología que, consta de 9 partes, primero se hicieron exploraciones al analizar ciertos compuestos como;

- ✓ Cobre (Cu), zinc (Zn) y estroncio (Sr).

Provenientes de tres distintas sales;

- ✓ Nitrato de Cobre II ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), Cloruro de Zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) y Cloruro de Estroncio ( $\text{SrCl}_2$ ).

Para después sintetizarlos con los disolventes eutécticos profundos seleccionados.

A continuación, se describe brevemente la experimentación:

- 1. PRUEBA DE FORMACIÓN DES:** Se realizaron muestras de prueba a pequeña escala, para observar si era viable la preparación de los disolventes eutécticos profundos en distintas relaciones molares (1:1, 1:2, 2:1 y 3:1) a una mayor escala.
- 2. SELECCIÓN DE LOS DISOLVENTES:** Aunque se hicieron varias pruebas, únicamente se seleccionaron los disolventes eutécticos que permanecieron en estado líquido a temperatura ambiente. Al obtener los resultados se realizaron los disolventes eutécticos a una mayor escala.
- 3. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES:** Se prepararon disoluciones a una concentración de 100 mM para la extracción de los metales pesados.
- 4. PRUEBA DE LOS DISOLVENTES EUTÉCTICOS:** Se llevaron a cabo los experimentos mezclando, las disoluciones con los disolventes eutécticos en pequeña escala, para ver como resultarían las extracciones. Posteriormente ya seleccionados los experimentos se hicieron a una mayor escala.
- 5. TRATAMIENTO CON TRIHEXILAMINA:** También se realizaron experimentos con una mezcla de disolución con disolvente eutéctico y con trihexilamina.
- 6. EXTRACCIÓN:** Para el cuarto punto (experimentos en mayor escala) se extrajo con ayuda de una jeringa la fase acuosa que se encuentra en la parte

inferior del tubo y en la quinta fase también se extrajo con ayuda de una jeringa la fase de arriba, ya que, el coextractante es más denso.

7. **PRUEBA ICP:** Se realizaron diluciones con las mezclas resultantes para posteriormente analizarlas con el método de ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo).
8. **RESULTADOS ICP:** Una vez que se obtuvieron los resultados de ICP se hicieron las operaciones matemáticas correspondientes para obtener el porcentaje de extracción de cada metal.
9. **% DE EXTRACCIÓN:** Se realizaron las gráficas comparativas del porcentaje de extracción.

### 6.1. REACTIVOS.

Para este trabajo de tesis se utilizaron los siguientes reactivos adquiridos por Sigma-Aldrich:

- Ácido octanoico ( $\geq 99\%$ )
- Ácido oleico ( $\geq 98\%$ )
- Ácido ciclohexanoico ( $\geq 99\%$ )
- Ácido benzoico ( $\geq 99.5\%$ )
- Ácido sebácico ( $\geq 99\%$ )
- Trihexilamina ( $\geq 99\%$ )
- Nitrato de cobre II ( $\geq 99\%$ )
- Cloruro de zinc ( $\geq 98\%$ )
- Cloruro de estroncio hexahidratado ( $\geq 99.9\%$ )
- Mentol ( $\geq 99.9\%$ )

### 6.2. EQUIPO UTILIZADO.

Este trabajo de tesis no hubiera sido posible sin el equipo siguiente:

- Balanza analítica Ohaus (modelo Explorer)
- Tubos graduados para centrifuga Falcon (de 15 mL)
- Micropipetas Thermo Scientific

- Vasos de precipitados PYREX (20 mL No.1000)
- Parrilla de agitación magnética con calentamiento Thermo Scientific
- Vortex Scientific Industries
- Baño Ultrasónico Branson
- Centrifuga International Equipment Company

### **6.3. MÉTODO DE ANÁLISIS POR ICP (PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO).**

Este método se realiza mediante un instrumento de alto rendimiento que utiliza plasma acoplado inductivamente, para analizar iones extraídos. Es una de las nuevas aplicaciones como fuente de iones para la espectrometría de masas. Este instrumento puede admitir una diversidad de materiales siempre y cuando puedan ser arrastrados por el flujo de gas de muestra como vapor, aerosol, o bien partículas de líquido. Las muestras pasan por una bomba peristáltica que las envía al sistema de nebulización donde se transforman en aerosol gracias al gas Argón, posteriormente se conduce a la zona de ionización en donde se encuentra el plasma, consecutivamente tienen una interacción entre un campo magnético oscilante que es producido por una corriente de alta frecuencia, provocando un alza de temperatura en el interior, por lo que los átomos presentes son ionizados. Estos iones vuelven a su estado original emitiendo radiación y a su vez el sistema óptico capta la longitud de onda midiendo la intensidad, la cual está directamente relacionada con la concentración de cada elemento de las muestras.<sup>81-85</sup>

### **6.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

Como se ha mencionado anteriormente, esta investigación consta de nueve puntos, los cuales especificaré más a detalle a continuación.

- 1. PRUEBA DE FORMACIÓN DES:** En este primer punto se realizaron 14 muestras de prueba a pequeña escala (se preparó 1 gramo) para ver cuán factible era llevar a cabo los experimentos a una mayor escala. Estas muestras

fueron con las siguientes relaciones molares (1:1, 1:2, 2:1 y 3:1) de las siguientes mezclas:

- ✓ Mentol – Ácido oleico.
- ✓ Mentol – Ácido octanoico.
- ✓ Mentol – Ácido ciclohexanoico.
- ✓ Mentol – Ácido benzoico.
- ✓ Mentol – Ácido sebácico.

Se hizo lo siguiente para cada experimento.

- ✓ Se pesaron 0.5 g de cada reactivo mezclándolos a una temperatura de 60 °C y 80 °C, con la finalidad de que ambos llegaran a su punto de fusión, además se calentaron durante tres horas en constante agitación.

Los experimentos que permanecieron calentándose a 60 °C con agitación constante fueron:

- Mentol + ácido octanoico (1:1, 1:2, 2:1)
- Mentol + ácido oleico (1:1, 1:2, 2:1)

Y los experimentos que fueron calentados a 80 °C con agitación constante:

- Mentol + benzoico (1:1, 1:2, 2:1, 3:1)
- Mentol + ácido ciclohexanoico (3:1)
- Mentol + ácido sebácico (1:1, 2:1, 3:1)
- ✓ Se dejaron reposar media hora, para ver si solidificaban o permanecían en estado líquido.
- ✓ Posteriormente se seleccionaron los experimentos que aun estando a temperatura ambiente permanecieron en estado líquido.

**2. SELECCIÓN DE LOS DISOLVENTES:** Si bien no todos los experimentos funcionaron, se fueron descartando, dependiendo de las características del punto 1. Los disolventes eutécticos que fueron seleccionados ayudaron a visualizar con que experimentos se trabajaría a una mayor escala y a una mayor temperatura, por lo que, se procedió a elaborar los disolventes eutécticos.

- ✓ Se prepararon 5 g para cada experimento a una temperatura de 80 °C, por tres horas con agitación constante.
  - ✓ Aunque previamente se habían realizado los experimentos de prueba de formación de DES, se dejaron reposar media hora, para ver si solidificaban o seguían permaneciendo en estado líquido.
  - ✓ Subsiguientemente se seleccionaron los experimentos que aun estando a temperatura ambiente permanecieron en estado líquido.
- 3. ELABORACIÓN DE LAS DISOLUCIONES:** En esta fase se prepararon disoluciones, las cuales, serían para la extracción de su respectivo metal pesado.
- ✓ Se hicieron los cálculos matemáticos correspondientes para preparar 10 ml de disolución.
  - ✓ Se prepararon 10 ml de disolución a una concentración de 100 mM de cada sal (Nitrato de Cobre II ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), Cloruro de Zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) y Cloruro de Estroncio ( $\text{SrCl}_2$ )).
- 4. PRUEBA DE LOS DISOLVENTES EUTÉCTICOS:** Esta fase es una de las más importantes, ya que, se observó que disolvente eutéctico es el que extrajo mayor porcentaje de metal.
- ✓ Se mezcló la disolución correspondiente (0.5 g de cada una) con su disolvente eutéctico (0.5 g de cada DES.) para la extracción de los metales pesados, seleccionando aquellos con menor coloración en la fase acuosa.
  - ✓ Ya seleccionados se hicieron a una mayor escala, se mezclaron las disoluciones (1.5 g de cada una) con los disolventes eutécticos (0.5 g de cada DES.) para la extracción de los metales pesados, seleccionando aquellos con un menor color en la fase acuosa.
- 5. TRATAMIENTO CON TRIHEXILAMINA:** En esta fase también se realizaron experimentos, sin embargo, las mezclas estuvieron compuestas por una disolución, el disolvente eutéctico y finalmente con trihexilamina, esto fue para comparar y saber, si es necesario de la ayuda de un ligante al momento de la extracción; y si el porcentaje es favorable o no.

- 6. EXTRACCIÓN:** En el cuarto y quinto punto se tuvieron experimentos favorables, ya que, se observaron los tubos que tuvieron una mayor coloración o no (si extrajeron o no el metal), por lo que se procedió a separar la fase acuosa.
- ✓ En los experimentos de la cuarta fase se extrajo con ayuda de una jeringa la fase acuosa que se encuentra en la parte inferior del tubo.
  - ✓ En la quinta fase también se extrajo con ayuda de una jeringa, sin embargo, se extrajo la fase de arriba, ya que, el coextractante es más denso.
- 7. PRUEBA ICP:** Se realizaron diluciones proporcionales a las mezclas resultantes de cada experimento, para determinar su eficiencia, por lo que fue necesario analizarlas por medio del método de ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo), ya que, son muestras con partículas muy pequeñas, además de que debe de ser muy preciso. Este método permite que en una sola exhibición se puedan analizar varios experimentos y tener lecturas de 1 a 10 partes por billón.
- 8. RESULTADOS ICP:** En esta fase se obtuvieron las lecturas de ICP, dando como resultado el porcentaje de la desviación estándar relativa (%RSD) y la concentración de cada metal que se extrajo en miligramos por litro (mg/L), por lo que, se hicieron las conversiones correspondientes para obtener la concentración en mol por litro (mol/L), para poder obtener el porcentaje de extracción de cada metal.
- 9. % DE EXTRACCIÓN:** Se realizaron las gráficas comparativas del porcentaje de extracción.

## 7. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

### 7.1. PRUEBA DE FORMACIÓN Y SELECCIÓN DE LOS DES.

En esta sección se hicieron 14 experimentos de disolventes eutécticos profundos en una escala pequeña, preparando 0.5 gramos de cada sustancia, para observar que si el DES funcionaria en la extracción de metales, siendo los siguientes experimentos:

Primero se hicieron mentol con ácido octanoico y de los tres experimentos realizados con diferentes relaciones molares resultó que sí se lograron formar los disolventes eutécticos. Se obtuvieron al no cambiar de estado líquido a sólido después de dejarlos reposar a temperatura ambiente. Debido a que en las tres relaciones molares se formaron enlaces de hidrógeno. Los experimentos fueron estables, como se muestra en la figura 45. Se encuentra el mentol con ácido octanoico en la relación molar de 1:1, 1:2 y 2:1 respectivamente.

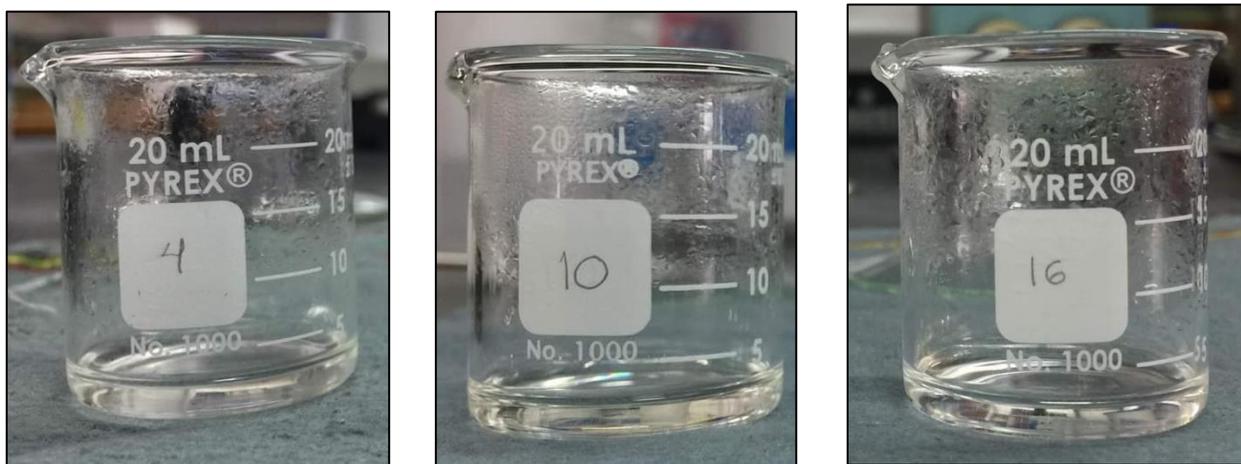


Figura 45. Disolventes eutécticos profundos a partir de mentol y ácido octanoico en una relación molar de 1:1, 1:2 y 2:1 de izquierda a derecha respectivamente.

Con mentol y ácido oleico, se obtuvo que, en las tres relaciones molares la mezcla resultó residir en estado líquido. Se formó una red de hidrógeno estable, al calentarlo a una temperatura de 60 °C durante tres horas. Se dejaron templar a temperatura ambiente por un tiempo, sin sufrir algún cambio. Por ejemplo, en la

figura 46 se pueden observar los resultados de los disolventes eutécticos a partir de mentol y ácido oleico en una relación molar de 1:1, 1:2 y 2:1.

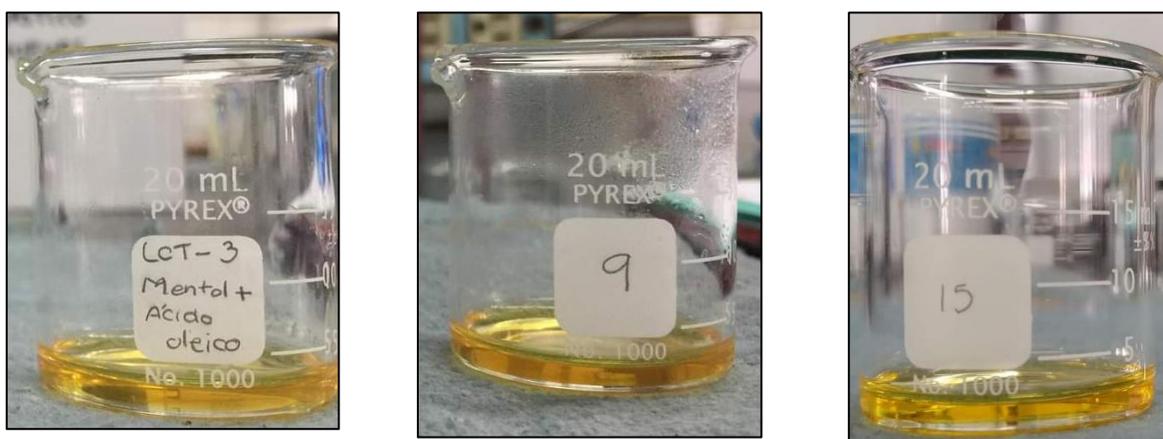


Figura 46. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido oleico en una relación molar de 1:1, 1:2 y 2:1 de izquierda a derecha respectivamente.

Al contrario de los experimentos anteriores, mentol con ácido benzoico con relación molar de 1:1, 1:2 y 2:1 no resultaron estables. No permanecieron en estado líquido debido a que no se formaron redes de enlaces de hidrógeno. Estos experimentos se realizaron a una temperatura mayor que fue de 80 °C con una agitación constante, durante 3 h. Se observó que aunque fundieron mientras permanecían en la parrilla, no lograron ponerse en estado líquido. Cuando se bajó a temperatura ambiente se solidificaron por completo debido a el ácido benzoico. Se obtuvo que las relaciones 1:1, 1:2 y 2:1 no fueron como se esperaba. Ya que, permanecían unos pequeños puntos de reactivo en el vaso de precipitado, mientras la relación de ácido fuera mayor o igual a la del mentol. Esto significa que no hubo formación de una red de enlaces de hidrógeno, sin embargo, para la mezcla con relación 3:1 se obtuvo una reacción estable. Dentro de la relación 3:1 sí hubo formación de red de enlaces hidrógeno, ya que el resultado fue que se formó un líquido. Como se puede observar más en detalle en la figura 47. Cabe destacar que el que sea un ácido carboxílico aromático no tiene nada que ver si se formó un disolvente eutéctico estable o no, ya que sí logró formar en la relación 3:1.

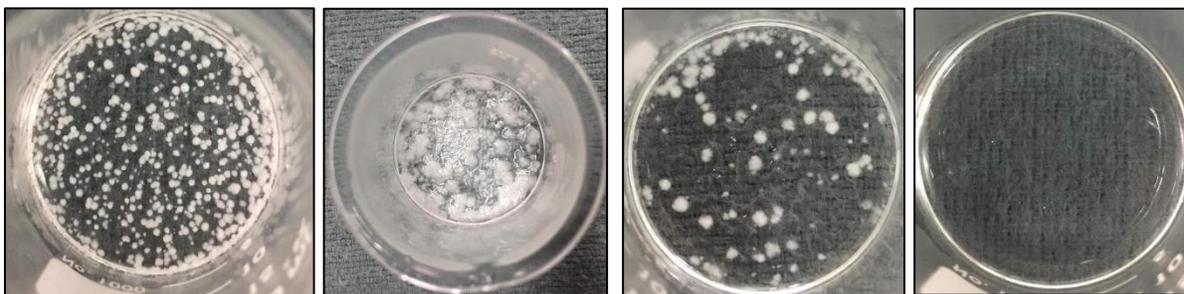


Figura 47. Disolventes eutécticos profundos a partir de mentol y ácido benzoico en una relación molar de 1:1, 1:2, 2:1 y 3:1 de izquierda a derecha respectivamente.

En el experimento siguiente el disolvente eutéctico que se estudió tenía una relación molar 3:1, de mentol y ácido ciclohexanoico el cual resultó en estado líquido. Debido a que, con base en los resultados de mentol y ácido benzoico, se concluyó que era poco probable que las relaciones molares 1:1, 1:2 y 2:1 resultarían en un líquido. El ácido ciclohexanoico es un ácido cíclico parecido al ácido benzoico (ambos ácidos carboxílicos, con propiedades físicas y químicas parecidas). Por lo que se concluyó que no se formarían los disolventes eutécticos y no serían estables. Ese fue un motivo por el que solamente se decidió proceder con la relación 3:1. De igual manera estos experimentos se hicieron a una temperatura de 80 °C por tres horas en constante agitación, la mezcla resultante se muestra en la figura 48.

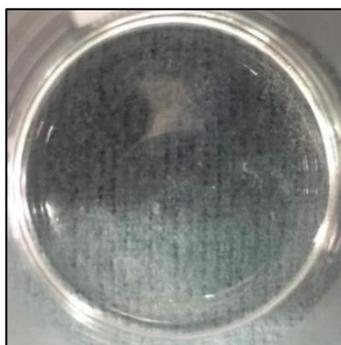


Figura 48. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido ciclohexanoico en una relación molar de 3:1.

En los últimos 3 experimentos que fueron mentol con ácido sebáico con 1:1, 2:1 y 3:1 no lograron obtener una mezcla líquida, por lo que no se formó un disolvente eutéctico. Aunque fueron mezclados a una temperatura de 80 °C, se observó que no llegaron a fundir. Estos se encontraban en agitación constante pero permanecieron en fase sólida en los tres experimentos. Esto quiere decir que no se lograron formar las red de enlaces hidrógeno. No obstante, en la relación molar 3:1

el ácido sebácico se quedó en una relación de uno contra mentol con una relación de 3 y lo único que se logró formar fueron cristales como se muestra en la figura 49. No se logró una coordinación estable, ya que no hubo formación de una red de enlaces hidrógeno estable.



Figura 49. Disolventes eutécticos profundos a partir de mentol y ácido sebácico en una relación molar de 1:1, 1:2 y 3:1 de izquierda a derecha respectivamente.

Una vez seleccionados los disolventes eutécticos que se formaron se procedió a llevarlos a una escala más grande. Se prepararon 5 g de cada uno para las extracciones de metales. En las figuras 50 y 51 se muestran los disolventes eutécticos seleccionados que corresponden a las relaciones molares 1:2 y 2:1 de mentol con ácido octanoico, que sí funcionaron. Como se reportó en la sección 7.1, la relación 1:2 también formó un disolvente eutéctico. En la figura 52 se reporta únicamente el disolvente eutéctico; mentol con ácido oleico en una relación molar 2:1, sin embargo, las relaciones 1:1 y 1:2 igualmente funcionaron. En la figura 53 se reporta el disolvente eutéctico profundo; mentol y ácido benzoico en una relación molar 3:1, siendo el único DES en estado líquido, ya que las relaciones 1:1, 1:2 y 2:1, se volvieron completamente sólidas. En la figura 54 el disolvente eutéctico de mentol con ciclohexanoico con la relación 3:1 después de un tiempo en temperatura ambiente permaneció en estado líquido.

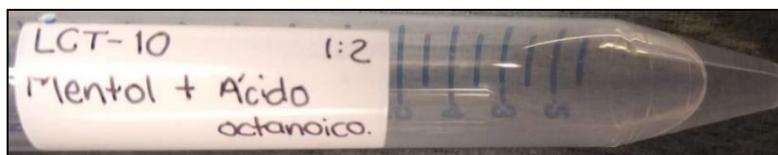


Figura 50. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido octanoico relación 1:2.

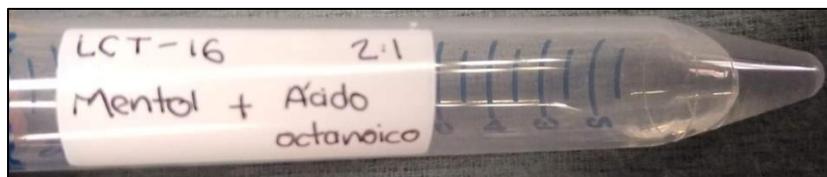


Figura 51. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido octanoico en una relación molar de 2:1.

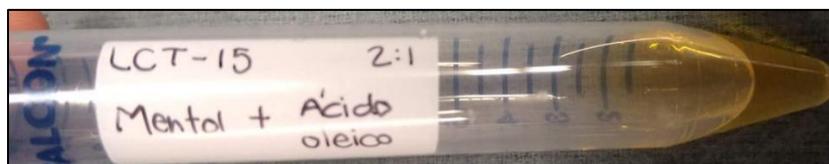


Figura 52. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido oleico en una relación molar 2:1.



Figura 53. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido benzoico en una relación molar 3:1.

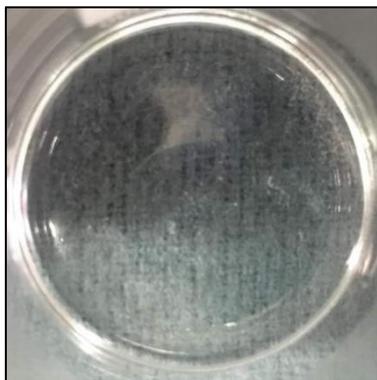


Figura 54. Disolvente eutéctico profundo a partir de mentol y ácido ciclohexanoico con una relación molar 3:1.

## 7.2. PRUEBA DE LOS DISOLVENTES EUTÉCTICOS.

En esta sección se prepararon 10 mL de las disoluciones a una concentración de 100 mM. Estas disoluciones se utilizaron para la extracción de metales. Las disoluciones fueron con las sales de Nitrato de cobre II ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), Cloruro de Zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) y Cloruro de Estroncio ( $\text{SrCl}_2$ ).

Una vez seleccionado los DES se hicieron los experimentos a una pequeña escala para ver que DES había extraído más metal. Se seleccionaron aquellos con la menor coloración en la fase acuosa, por lo que los experimentos que si funcionaron son los siguientes:

- Mentol + ácido octanoico (1:1, 1:2, 2:1)
- Mentol + ácido oleico (2:1)
- Mentol + ácido benzoico (3:1)
- Mentol + ácido ciclohexanoico (3:1)

Sin embargo, se hizo una selección de experimentos ya que no todos obtuvieron una buena extracción de metal por lo que se descartó el siguiente disolvente eutéctico:

- Mentol + ácido benzoico (3:1)

Posterior a eso se hicieron las extracciones correspondientes pero ya a una escala mayor. Se les realizaron diluciones proporcionales a las mezclas resultantes de cada experimento, para determinar su eficiencia mediante el método de ICP.

### **7.2.1. EXTRACCIONES A PARTIR DE NITRATO DE COBRE II CON LOS DIFERENTES DES**

En esta sección se analizarán los porcentajes de extracción a partir de nitrato de cobre II con los diferentes disolventes eutécticos. Como se muestra en la tabla 1 las relaciones 1:1, 1:2 y 2:1 de mentol con ácido octanoico y en la relación 3:1 de mentol con ácido ciclohexanoico el porcentaje de extracción fue cero, por lo que no obtuvieron un porcentaje de extracción. Debido a que no hay una coordinación disponible para formar un complejo que promueva la extracción de cobre de la fase acuosa al disolvente eutéctico. En el caso de mentol con ácido oleico con la relación 2:1 existe una diferencia, ya que, puede existir una interacción por su doble enlace en la cadena donde hay enlaces  $\pi$ , en la que puede interactuar con el orbital d del cobre.

Muestra		Metal		Extracción
Relación	DES	Sal	Conc (mM)	Zn (%)
1:1	Mentol + Ácido octanoico	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	0.00000
1:2	Mentol + Ácido octanoico			0.00000
2:1	Mentol + Ácido oleico			32.80095
2:1	Mentol + Ácido octanoico			0.00000
3:1	Mentol + Ácido ciclohexanoico			0.00000

Tabla 1. Porcentaje de extracción a partir de nitrato de cobre II.

Como se puede observar en la gráfica 1, el único disolvente eutéctico que extrajo cobre fue el disolvente eutéctico formado por mentol y ácido oleico en una relación molar 2:1, con un porcentaje del 32.8 %.

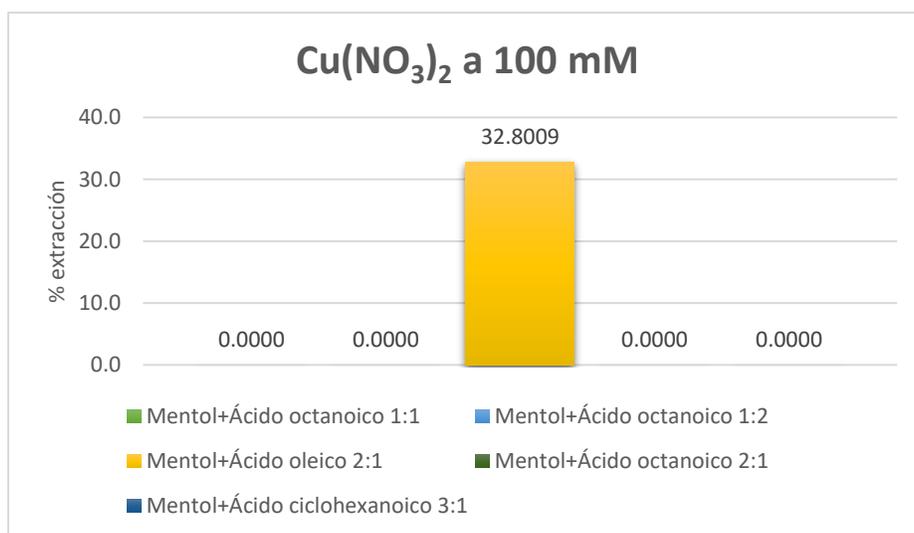


Gráfico 1. Porcentaje de extracción de cobre a partir de los diferentes DES.

### 7.2.2. EXTRACCIONES A PARTIR DE CLORURO DE ZINC CON DISTINTOS DES.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las extracciones de zinc a partir de cloruro de zinc. Como se puede observar en la tabla 2 y en la gráfica 2 se reporta que se logró una extracción de zinc en todos los experimentos, con los diferentes disolventes eutecticos. Sin embargo, el porcentaje de extracción fue mínimo. Se alcanzó un 9.97% de extracción con mentol y ácido oleico con una

relación molar 2:1. Un 5.52% con el DES mentol y ácido octanoico con una relación molar 1:1. El 4.24% con mentol y ácido octanoico con una relación molar 1:2. Mientras que se obtuvo el 1.43% con mentol y ácido octanoico con una relación molar 2:1. Por último se obtuvo un porcentaje de 0.95% con mentol y ácido ciclohexanoico. El porcentaje de extracción es demasiado bajo debido a que no se lograron formar moléculas complejas dentro del disolvente eutéctico y el cloruro de zinc. Los porcentajes de extracción son mayor que la extracción de cobre. Sin embargo, se requiere el uso de un ligante disuelto en el disolvente eutéctico para aumentar la eficiencia de extracción.

Muestra		Metal		Extracción
Relación	DES	Sal	Conc (mM)	Zn (%)
1:1	Mentol + Ácido octanoico	ZnCl <sub>2</sub>	100	5.52312
1:2	Mentol + Ácido octanoico			4.24410
2:1	Mentol + Ácido oleico			9.97487
2:1	Mentol + Ácido octanoico			1.43642
3:1	Mentol + Ácido ciclohexanoico			0.95782

Tabla 2. Porcentaje de extracción a partir de cloruro de zinc.

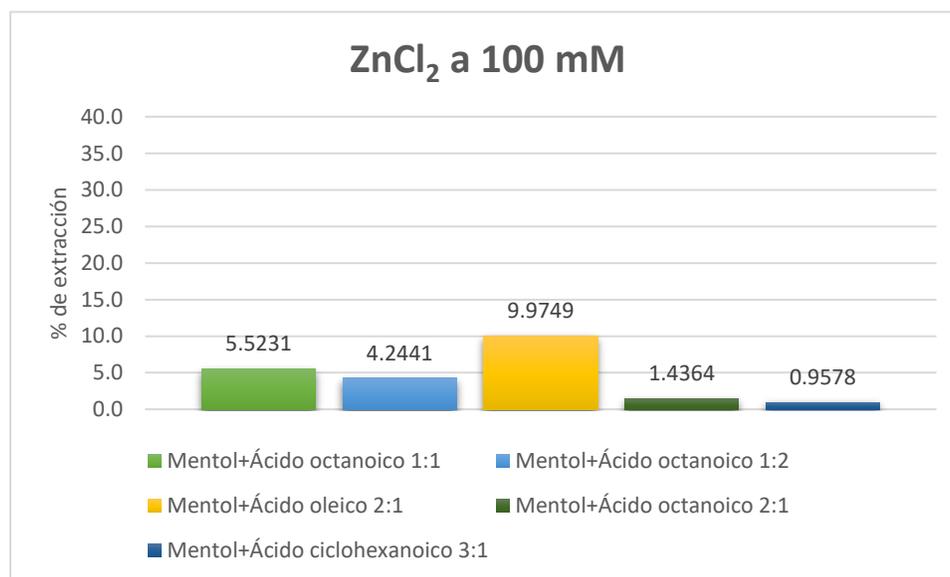


Gráfico 2. Porcentaje de extracción de zinc a partir de los diferentes DES.

### 7.2.3. EXTRACCIONES A PARTIR DE CLORURO DE ESTRONCIO CON DISTINTOS DES.

En esta sección se hablará del porcentaje de extracción de estroncio a partir de cloruro de estroncio con los diferentes disolventes eutécticos. Como se muestra en la tabla 3 y en la gráfica 3 el porcentaje de extracción se reporta demasiado bajo. A pesar de que el porcentaje es bajo, en las relaciones molares 1:1 de mentol con ácido octanoico, mentol con ácido oleico 2:1 y mentol con ácido ciclohexanoico 3:1, si se formaron los disolventes. Se obtuvo un porcentaje de extracción de 3.38%, 3.89 % y 5.9% respectivamente. Al contrario en los disolventes eutécticos de mentol con ácido octanoico en las relaciones 1:2 y 2:1 el porcentaje de extracción fue de cero. No hubo porcentaje de extracción debido a que el estroncio necesita de una coordinación diferente. Igual que la extracción de cobre y zinc, el disolvente eutéctico no puede ofrecer una coordinación para formar un complejo con el ion metálico. Esta coordinación es como pasó con el disolvente de ciclohexanoico, donde si se obtuvo una buena coordinación de enlaces. En la extracción con mentol y ácido ciclohexanoico 3:1 se obtuvo un 5.9 %. Así que con base en los resultados se determinó que es necesario añadir un ligante dentro del disolvente eutéctico para elevar los porcentajes de extracción, para que exista la influencia de un intercambio de cargas llegando a un equilibrio y que exista un “structure-breaker”, para que, las interacciones sean débiles con el agua y el ion prefiera la fase hidrofóbica, teniendo una mayor extracción. <sup>86</sup>

Muestra		Metal		Extracción
Relación	DES	Sal	Conc (mM)	Zn (%)
1:1	Mentol + Ácido octanoico	SrCl <sub>2</sub>	100	3.38847
1:2	Mentol + Ácido octanoico			0.00000
2:1	Mentol + Ácido oleico			3.89402
2:1	Mentol + Ácido octanoico			0.00000
3:1	Mentol + Ácido ciclohexanoico			5.91500

Tabla 3. Porcentaje de extracción a partir de cloruro de estroncio.

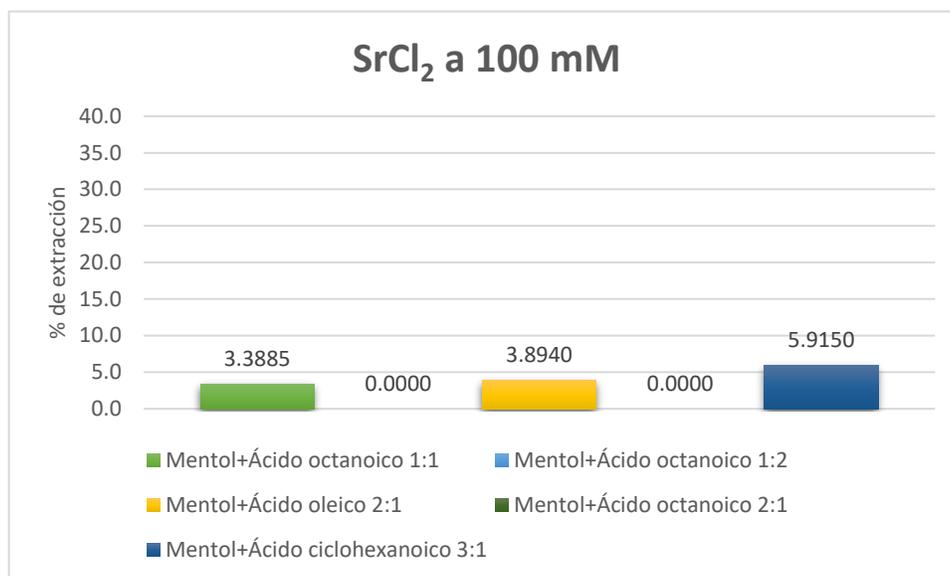


Gráfico 3. Porcentaje de extracción de estroncio a partir de los diferentes DES.

### 7.3. TRATAMIENTO CON EXTRACTANTE (TRIHEXILAMINA C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>N).

En la tabla 4 se muestra la posible interacción entre los componentes que forman al DES, el cual fue utilizado en las extracciones.

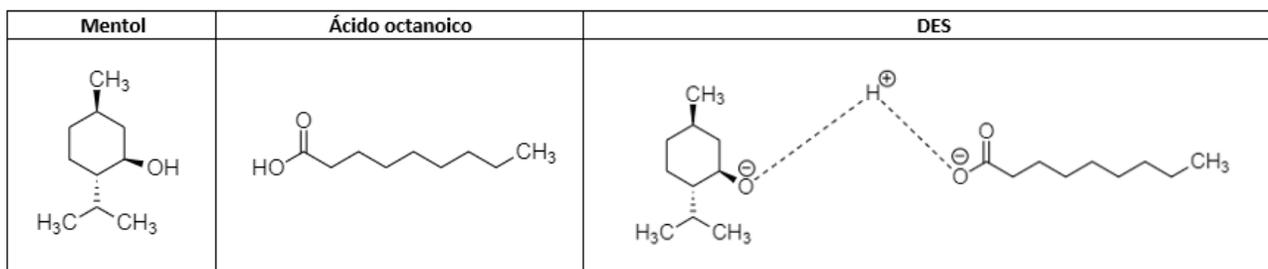


Tabla 4. Posible interacción entre las moléculas que componen el DES, entre mentol y ácido octanoico.

#### 7.3.1. EXTRACCIONES A PARTIR DE NITRATO DE COBRE II CON DES Y TRIHEXILAMINA.

Como se reporta en la sección 7.2.1 las eficiencias de extracción resultaron muy bajas debido a que no hay una coordinación disponible para formar un complejo que

promueva la extracción, ya que, la coordinación se lleva a cabo únicamente mediante el átomo de oxígeno y aunque el DES puede proveer una coordinación mediante los átomos del ácido carboxílico, no es suficiente para obtener un porcentaje de extracción razonable. Por lo que es necesario añadir un ligante al disolvente eutéctico. En estos experimentos se les añadió como ligante la trihexilamina para su posterior análisis mediante ICP. Los resultados se muestran en la gráfica 4. Para el disolvente eutéctico de mentol con ácido octanoico con la relación molar 1:1 fue del 99.9913%. El DES de mentol con ácido octanoico 2:1 fue de 99.9931% y por último el disolvente de mentol con ácido octanoico con la relación 1:2 fue de 99.9921%. Esto es debido a que el cobre puede interactuar libremente con el par libre del átomo de nitrógeno, la cual se las proporciona la trihexilamina, para que se lleve a cabo una buena coordinación. Se utilizó mentol en lugar de alguna amina cuaternaria debido a que es menos tóxico, biodegradable y con mayor accesibilidad a las condiciones de laboratorio, en la tabla 5 se puede observar la posible interacción entre las moléculas que componen el DES y las moléculas involucradas en la extracción de cobre, como la sal (nitrato de cobre) y el extractante (trihexilamina).

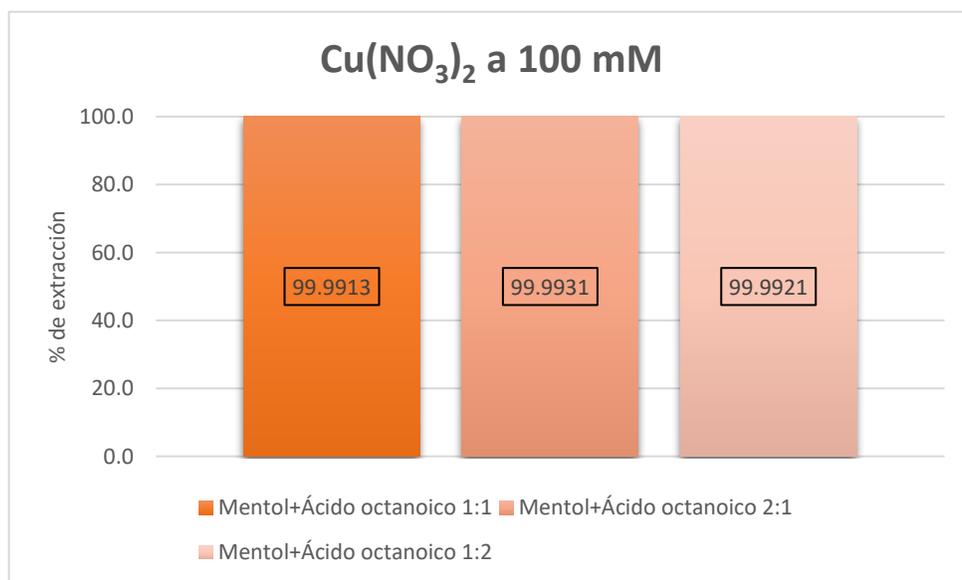


Gráfico 4. Porcentaje de extracción de cobre a partir de mentol y ácido octanoico con relación molar de 1:1, 2:1 y 1:2 de izquierda a derecha respectivamente con trihexilamina como ligante.

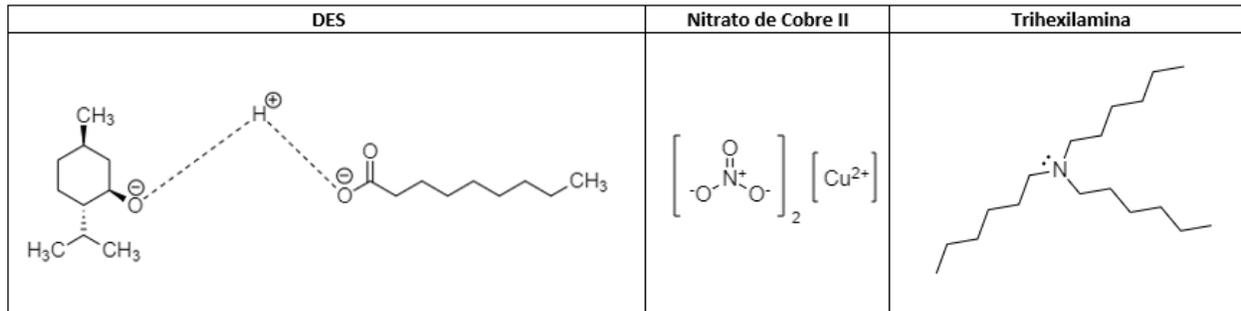


Tabla 5. Posible interacción entre las moléculas de DES, nitrato de cobre y el extractante trihexilamina.

### 7.3.2. EXTRACCIONES A PARTIR DE CLORURO DE ZINC CON DES Y TRIHEXILAMINA.

En la sección 7.2.2 se ha mostrado que las eficiencias de extracción de zinc sin la presencia de un ligante fueron bajas, para llevar a cabo una buena extracción es importante tener una coordinación estable y tener una formación de red de enlaces de hidrógeno. Por lo que fue necesario añadir un ligante al disolvente eutéctico. Los resultados de estos experimentos se presentan en esta sección. En este caso se añadió trihexilamina para ver la eficiencia por medio del análisis de ICP. Como se muestra en la gráfica 5 los resultados fueron los siguientes; para el disolvente eutéctico de mentol con ácido octanoico con la relación molar 1:1 fue del 99.9931%. El DES de mentol con ácido octanoico 1:2 fue de 99.9931%, por lo que fue una extracción de casi el 100%, en la tabla 6 se puede observar el DES que se propuso y las moléculas involucradas en la extracción de zinc.

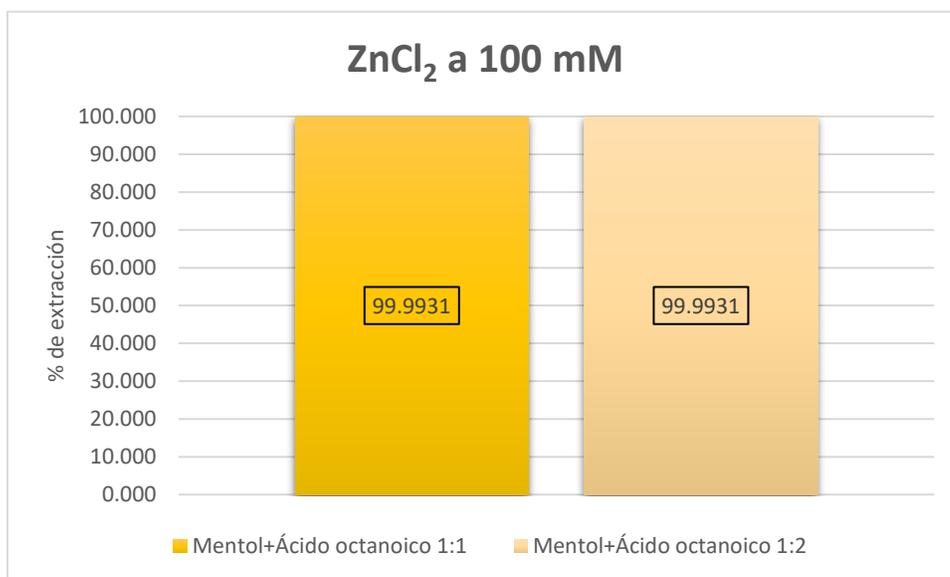


Gráfico 5. Porcentaje de extracción de zinc a partir de mentol y ácido octanoico con la relación molar de 1:1, y 1:2 de izquierda a derecha respectivamente con trihexilamina como ligante.

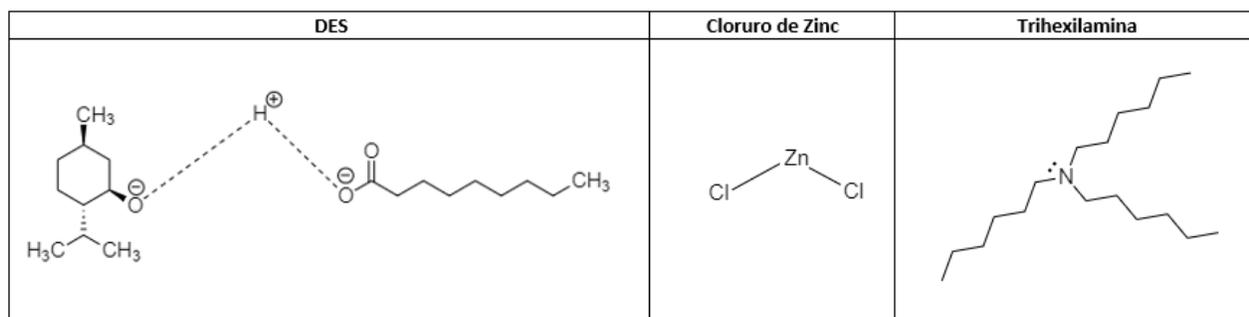


Tabla 6. Posible interacción entre las moléculas de DES, cloruro de zinc y el extractante trihexilamina.

## 8. CONCLUSIONES.

Se logró el diseño y la síntesis de nuevos disolventes eutécticos profundos hidrofóbicos. Para estos disolventes eutécticos se utilizaron materiales económicos y biodegradables. Estos fueron a partir de mentol con ácidos carboxílicos que fueron el ácido octanoico proveniente de la grasa láctea de algunos mamíferos, aceites de coco, aceite de almendra de palma y de leche de las cabras, el ácido oleico que se encuentra esencialmente en el aceite de oliva, el aguacate, aceite de canola o en el aceite de girasol y cártamo, el ácido benzoico derivado del árbol *Styrax*, el ácido hexanoico que se encuentra en grasas lácteas y aceites animales o bien se encuentra en el mal olor de los calcetines sucios y el ácido sebácico que viene del aceite de ricino. Este trabajo de tesis de investigación se enfocó en poder extraer metales desde las fases acuosas con 3 distintas sales, que fueron nitrato de cobre II, cloruro de zinc y cloruro de estroncio, con ayuda de los disolventes eutécticos formados.

Se hicieron varias pruebas para determinar con qué relaciones molares se trabajarían los disolventes eutécticos para lograr una mayor extracción de metal. Se decidió que para mentol y ácido octanoico se trabajaría con las relaciones molares 1:1, 1:2 y 2:1, de las cuales se lograron sintetizar las 3. Para mentol con ácido oleico se decidió trabajar con las relaciones molares 1:1, 1:2 y 2:1, resultando que, se formaron con éxito los 3 disolventes eutécticos. Para mentol con ácido benzoico resultó que solo funcionó la relación 3:1.

Con el mentol y ácido ciclohexanoico se decidió que por los resultados antes vistos con los experimentos se decidió trabajar solo con la relación 3:1, la cual se logró sintetizar. Por último, para la síntesis de mentol con ácido sebácico, resultó que ningún experimento funcionó. Los disolventes que fueron sintetizados exitosamente son hidrofóbicos.

Se obtuvo que para nitrato de cobre II, el único disolvente eutéctico que extrajo cobre fue el disolvente formado por mentol y ácido oleico en una relación molar 2:1, con un porcentaje del 32.8 %.

Para zinc el porcentaje de extracción fue mínimo. Se alcanzó un 9.97% de extracción con el disolvente formado por mentol y ácido oleico con una relación molar 2:1. Un 5.52% con mentol y ácido octanoico con la relación molar 1:1. El 4.24% con mentol y ácido octanoico 1:2. Mientras que se obtuvo el 1.43% con mentol y ácido octanoico 2:1. Por último se tuvo un porcentaje de 0.95% con mentol y ácido ciclohexanoico.

Para la extracción de estroncio se obtuvo un porcentaje de 3.38% para la relación 1:1 de mentol con ácido octanoico, mentol con ácido oleico 2:1 se tuvo un 3.89 % y mentol con ácido ciclohexanoico 3:1 se reportó un 5.9%. Por falta de información de los complejos entre los metales y el disolvente eutéctico las eficiencias de extracción de los metales fueron muy bajas.

Se concluyó que la adición de un ligante (trihexilamina) puede aumentar drásticamente la eficiencia de extracción. Aunque los ligantes no son biodegradables, los disolventes eutécticos sintetizados en este trabajo de tesis si lo son. El uso de DES con materiales obtenidos a partir de fuentes naturales ayudan a la extracción desde sus fases acuosas. Esto puede ser un gran beneficio para el futuro, ya que, puede ayudar en la extracción de metales y a la no acumulación en el medio ambiente, en su mayoría para las aguas contaminadas. Hasta ahora se han buscado materiales que sean amigables con el ambiente y por ello en este trabajo se utilizaron materiales biodegradables para la extracción de metales desde sus fases acuosas líquido-líquido.

## 9. BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Navarro-Aviñó, J. P.; Aguilar Alonso, I.; López-Moya, J. R. Aspectos Bioquímicos y Genéticos de La Tolerancia y Acumulación de Metales Pesados En Plantas. *Ecosistemas* **2007**, 16 (2), 10–25.
- (2) INEGI, I. N. de E. y G. Referencias Geográficas y Extensión Territorial de México. *Geogr. México* **2013**, 17. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-13-S15-S5>.
- (3) CEMDA. *El Agua En México : El Agua En México*; 2006; Vol. enero-marz.
- (4) Coll Hurtado, A.; Sánchez Salazar, M. T.; Morales, J. La Minería En Mexico. 2002, p 126.
- (5) Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología., Y. R.; Siebe-Grabach, C. D. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*; Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 1994; Vol. 23.
- (6) Ferrer, A. Intoxicación Por Metales. *An. Sist. Sanit. Navar.* **2003**, 26 (SUPPL. 1), 141–153. <https://doi.org/10.4321/s1137-66272003000200008>.
- (7) Areco, M. Metodos Alternativos Para El Tratamiento de La Contaminación Ambiental Por Metales Pesados. *FCEN, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires* **2011**, No. January, 177.
- (8) Plaza Cazón, J. “Remoción de Metales Pesados Empleando Algas Marinas.” *Univ. La Plata, Fac. Ciencias Exactas.* **2012**, 158.
- (9) AD McNaught y A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, O. . Adsorption. *IUPAC. Compend. Terminol. química, (el “Libro oro”).* **1990**, 2<sup>a</sup> ed. (Recommendations 1990), 2171. <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00155>.
- (10) Dévora Isirdia Germán Eduardo, González Enríquez Rodrigo, R. C. S. Evaluación de Procesos de Desalinización y Su Desarrollo En México.

*Tecnol. y ciencias del agua* **2016**, 4 (3), 27–46.

- (11) Wen, Q.; Chen, J. X.; Tang, Y. L.; Wang, J.; Yang, Z. Assessing the Toxicity and Biodegradability of Deep Eutectic Solvents. *Chemosphere* **2015**, 132, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.061>.
- (12) Lorena, C.; Huerta, S. Comparación de La Eficiencia de Dos Sistemas de Nanofiltración En La Remoción de Microcontaminantes Orgánicos Presentes En El Agua Residual Del Valle de México. **2014**.
- (13) Figueroa, I. J. M. Inmovilización de Fibra de Pluma de Pollo En Sílica Gel Para La Adsorción de Metales Pesados En Agua. PDF; 2007; pp 1–3.
- (14) Juneidi, I.; Hayyan, M.; Hashim, M. A. Evaluation of Toxicity and Biodegradability for Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents. *RSC Adv.* **2015**, 5 (102), 83636–83647. <https://doi.org/10.1039/c5ra12425e>.
- (15) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, 108 (1), 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>.
- (16) Janssen, C. H. C.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Aguilar-Martínez, M.; Kobrak, M. N. Metal Extraction to Ionic Liquids: The Relationship between Structure, Mechanism and Application. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2015**, 34 (4), 591–622. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2015.1088217>.
- (17) Cardellini, F.; Tiecco, M.; Germani, R.; Cardinali, G.; Corte, L.; Roscini, L.; Spreti, N. Novel Zwitterionic Deep Eutectic Solvents from Trimethylglycine and Carboxylic Acids: Characterization of Their Properties and Their Toxicity. *RSC Adv.* **2014**, 4 (99), 55990–56002. <https://doi.org/10.1039/c4ra10628h>.
- (18) Craveiro, R.; Aroso, I.; Flammia, V.; Carvalho, T.; Viciosa, M. T.; Dionísio, M.; Barreiros, S.; Reis, R. L.; Duarte, A. R. C.; Paiva, A. Properties and Thermal Behavior of Natural Deep Eutectic Solvents. *J. Mol. Liq.* **2016**, 215, 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.038>.
- (19) Plascencia, R. L.; Barrientos, A. C.; Raz-Gúzman, A. La Biodiversidad En

México: Su Conservación y Las Colecciones Biológicas. *Ciencias* **2011**, 101, 36–43.

- (20) Raúl MANCILLA-VILLA, Ó.; Manuel ORTEGA-ESCOBAR, H.; Ramírez-ayala, C.; Uscanga-mortera, E.; Ramos-bello, R.; Laura REYES-ORTIGOZA, A. Metales Pesados Totales Y Arsénico En El Agua Para Riego De Puebla Y Veracruz, México. *Rev. Int. Contam. Ambie* **2012**, 28 (1), 39–48.
- (21) Daes, O. N. U. Noticias El Fuerte Crecimiento Poblacional Supondrá Un Reto Para Lograr Un Desarrollo Sostenible. **2020**, 2–5.
- (22) Daes, O. N. U.; Econ, A. Noticias La Población Mundial Sigue En Aumento , Aunque Sea Cada Vez Más Vieja. **2020**, 2–6.
- (23) Muñoz Cruz, A. Caracterización y Tratamiento de Aguas Residuales. *Inst. Ciencias Básicas e Ing.* **2008**, 305.
- (24) INEGI. Extensión Territorial. *Territorio*. 2021.
- (25) Abraham, S.; José, J.; Cabriales, P.; Nacional, P.; Irapuato, U.; León, C. I. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR METALES PESADOS EN MÉXICO: PROBLEMÁTICA Y ESTRATEGIAS DE FITORREMEDIACIÓN. **2017**, 33, 7–21. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp01.01>.
- (26) Potable, M. D. E. A.; Saneamiento, A. Y. *Comisión Nacional Del Agua*; 2007.
- (27) Sierra Ramírez, C. A. *Calidad Del Agua : Evaluación y Diagnóstico*; Sello Editorial de la Universidad de Medellín, 2011.
- (28) Silva, P.; Thelma, B.; Teresa, M. Remoción de Níquel, Cadmio y Zinc Del Agua, Utilizando Clinoptilolita Heulandita. *Cienc. Ergo Sum* **2000**, 7 (3).
- (29) MORALES, V. X. LOS DISOLVENTES EN LA QUÍMICA VERDE. *Inst. POLITÉCNICO Nac.* **2013**, 87.
- (30) González-Sánchez, F.; Camprubí, A. La Pequeña Minería En México. *Boletín la Soc. Geológica Mex.* **2010**, 62 (1), 100–108.
- (31) Perdomo Gualtero, A.; Rodríguez Acosta, D.; Caviedes Rubio, D. I.; Muñoz

- Calderón, R. A.; Sandoval Rojas, I. J. Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater. *Ing. y Región* **2017**, *13* (1), 73. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>.
- (32) Correia, M.; Veríssimo, P.; Neves, N. F. The Design of a COTS Real-Time Distributed Security Kernel. *Lect. Notes Comput. Sci. (including Subser. Lect. Notes Artif. Intell. Lect. Notes Bioinformatics)* **2002**, *2485* (3), 234–252. [https://doi.org/10.1007/3-540-36080-8\\_21](https://doi.org/10.1007/3-540-36080-8_21).
- (33) Acevedo-sandoval, O. A. Genotoxicity Analysis by Presence of Arsenic in Soil : Test Tradescantia Micronucleus Extracts by Clone 4430 ( Trad-Mcn ) Análisis de Genotoxicidad Por Presencia de Arsénico En El Suelo : Prueba de Micronucleos En Extractos de Tradescantia Análise de Geno. **2019**, *17* (1), 56–63.
- (34) National Park. EFFECTS OF CADMIUM IN PLANTS OF Sphagneticola Trilobata. *Natl. Park.* **2020**, *31* (2), 133–142.
- (35) Sergio Menargues Irlés. Z = 27, Cobalto, Co. *Sección Territ. Alicant. la RSEQ* **2019**, 89.
- (36) Vilar, R. Cobre. *Educ. Química* **2018**, *13* (2), 142. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2002.2.66308>.
- (37) Silva, I. C. QUIMICA ANALITICA DEL ESTAÑO. 1978, p 126.
- (38) Ramírez, A. V. Intoxicación Ocupacional Por Mercurio. *An. la Fac. Med.* **2013**, *69* (1), 46. <https://doi.org/10.15381/anales.v69i1.1184>.
- (39) Rubio, C.; Gutiérrez, A.J.; Martín Izquierdo, R.E; Revert, C.; Lozano, G.; Hardisson, A. Revista de Toxicología Organo Oficial de La Asociacion Española de Toxicologia. *Rev. Toxicol.* **2004**, *21* (2–3).
- (40) Peña, O. de la G.; García Dr., C. U.; García, M. de los Á. G.; Barrios, L. M. Algunas Aplicaciones Clínicas Del Zinc y Su Acción Sobre El Sistema Inmune. *Rev. Cuba. Hematol. Inmunol. y Hemoter.* **2011**, *27* (4), 367–381.

- (41) Ingrain, A. M.; Real Sociedad Española de Química. *Z* = 38, Estroncio, Sr. *An. química* **2019**, 115 (2), 2019.
- (42) Antonio, M. A. ANÁLISIS DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA TECNOLOGÍA EMERGENTE HIDRATOS DE GAS PARA LA DESALINIZACIÓN DE AGUA MARINA. **2012**, 1–65.  
<https://doi.org/10.13651/j.cnki.fjnykj.2012.01.014>.
- (43) Garcia, N. UNA NUEVA GENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS DE ALTAS PRESTACIONES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES. **2014**, 217.
- (44) Granados Correa, F.; Serrano Gómez, J.; Bonifacio Martínez, J. Síntesis y Caracterización de Materiales Inorgánicos Para Ser Empleados Como Adsorbentes de Metales Tóxicos y de Interés Nuclear. *Contribuciones del Intituto Nac. Investig. Nucl. al Av. la Cienc. y la Tecnol. en México* **2010**, 194–210.
- (45) Luis Alberto Apartado Mancilla. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ETAPAS Y ARREGLO ÓPTIMO DE MÓDULOS EN UN SISTEMA DE ULTRAFILTRACIÓN. **2009**.
- (46) Aroso, I. M.; Paiva, A.; Reis, R. L.; Rita, A.; Duarte, C. Natural Deep Eutectic Solvents from Choline Chloride and Betaine – Physicochemical Properties. *J. Mol. Liq.* **2017**, 241, 654–661. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.051>.
- (47) Masschelein-Kleiner, L. *Los Solventes*; 2004; Vol. 1.
- (48) Ardila Arias, A. N.; Montes de Correa, C.; Ardila, A. N.; Correa, C. M. De. Una Revisión Bibliográfica Sobre Hidrodechloración Catalítica En Fase Líquida. *Ing. e Investig.* **2007**, 27 (3), 52–64.
- (49) No, S. A. Solventes Alifáticos. 329–340.
- (50) Fukaya, Y.; Sekikawa, K.; Murata, K.; Nakamura, N.; Ohno, H. Miscibility and Phase Behavior of Water – Dicarboxylic Acid Type Ionic Liquid Mixed Systems. **2007**, 3089–3091. <https://doi.org/10.1039/b704992g>.

- (51) Abellán, F. J. Universidad de Murcia. *All rights Reserv. IJES* **2011**, 281 (4), 1–30.
- (52) Velasco, R. J.; Villada, H. S.; Carrera, J. E. Aplicaciones de Los Fluidos Supercríticos En La Agroindustria. *Inf. Tecnol.* **2007**, 18 (1), 53–66.  
<https://doi.org/10.4067/s0718-07642007000100009>.
- (53) Janssen, C. H. C. Prevailing Mechanisms in Pseudo-Protic Ionic Liquid Metal Extractions. *J. Mol. Liq.* **2020**, 304, 112738.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112738>.
- (54) Gómez García, C. Procesos Biocatalíticos Sostenibles En Líquidos Iónicos Tipo Esponja. *TDR (Tesis Dr. en Red)* **2017**.
- (55) Abbott, A. P.; Barron, J. C.; Ryder, K. S.; Wilson, D. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, 13 (22), 6495–6501. <https://doi.org/10.1002/chem.200601738>.
- (56) Los, R. E. Z. D. E. Los Líquidos Iónicos Como Nuevos Medios de Reacción y Separación En Reacciones de Transesterificación Enzimáticas. **2007**.
- (57) Chandran, D.; Khalid, M.; Walvekar, R.; Mubarak, N. M.; Dharaskar, S.; Wong, W. Y.; Gupta, T. C. S. M. Deep Eutectic Solvents for Extraction-Desulphurization: A Review. *J. Mol. Liq.* **2019**, 275, 312–322.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.051>.
- (58) Khandelwal, S.; Tailor, Y. K.; Kumar, M. Deep Eutectic Solvents (DESs) as Eco-Friendly and Sustainable Solvent/Catalyst Systems in Organic Transformations. *J. Mol. Liq.* **2016**, 215, 345–386.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.015>.
- (59) Zhang, Q. B.; Abbott, A. P.; Yang, C. Electrochemical Fabrication of Nanoporous Copper Films in Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (22), 14702–14709.  
<https://doi.org/10.1039/c5cp01276g>.
- (60) Raghuwanshi, V. S.; Ochmann, M.; Hoell, A.; Polzer, F.; Rademann, K. Deep

Eutectic Solvents for the Self-Assembly of Gold Nanoparticles: A SAXS, UV-Vis, and TEM Investigation. *Langmuir* **2014**, *30* (21), 6038–6046.  
<https://doi.org/10.1021/la500979p>.

- (61) Hadj-Kali, M. K.; Al-khidir, K. E.; Wazeer, I.; El-blidi, L.; Mulyono, S.; AlNashef, I. M. Application of Deep Eutectic Solvents and Their Individual Constituents as Surfactants for Enhanced Oil Recovery. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *487*, 221–231.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.005>.
- (62) 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. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>.
- (63) Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents ( DESs ) and Their Applications. **2014**. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- (64) González, M. FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS : APLICACIÓN A LA. **2019**.
- (65) Hayes, M. Extraction of Value Added Compounds from Microalgae. **2017**, No. January 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08./01023>.
- (66) Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (29), 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>.
- (67) Arianna, K.; Barrios, V. Funcionalización de Soportes Cerámicos Mediante Recubrimientos Nanométricos Obtenidos a Partir de Disolventes Eutécticos. **2018**.
- (68) Longo, L. S.; Craveiro, M. V. Deep Eutectic Solvents as Unconventional Media for Multicomponent Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29* (10), 1999–2025. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180147>.
- (69) Dwamena, A. K. Recent Advances in Hydrophobic Deep Eutectic Solvents

for Extraction. *Separations* **2019**, 6 (1).  
<https://doi.org/10.3390/separations6010009>.

- (70) SENGPRACHA, W.; AGUSTIN, M. B.; PHUTDHAWONG, W. A Survey on the Fatty Acid Composition of Commercial Palm Oil in Thailand. *Chem. Sci. Trans.* **2012**, 1 (3), 612–617. <https://doi.org/10.7598/cst2012.258>.
- (71) Zhang, W.; Wang, R.; Yuan, Y.; Yang, T.; Liu, S. Changes in Volatiles of Palm Kernel Oil before and after Kernel Roasting. *LWT - Food Sci. Technol.* **2016**, 73, 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.06.051>.
- (72) Santos, J. E. R.; Villarino, B. J.; Zosa, A. R.; Dayrit, F. M. Analysis of Volatile Organic Compounds in Virgin Coconut Oil and Their Sensory Attributes. *Philipp. J. Sci.* **2011**, 140 (2), 161–171.
- (73) Gellerman, J. L.; Anderson, W. H.; Schlenk, H. Synthesis of Anacardic Acids in Seeds of Ginkgo Biloba. *Biochim. Biophys. Acta (BBA)/Lipids Lipid Metab.* **1976**, 431 (1), 16–21. [https://doi.org/10.1016/0005-2760\(76\)90255-1](https://doi.org/10.1016/0005-2760(76)90255-1).
- (74) Karagül-Yüceer, Y.; Drake, M. A.; Cadwallader, K. R. Aroma-Active Components of Nonfat Dry Milk. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49 (6), 2948–2953. <https://doi.org/10.1021/jf0009854>.
- (75) Delgado, F. J.; González-Crespo, J.; Cava, R.; Ramírez, R. Formation of the Aroma of a Raw Goat Milk Cheese during Maturation Analysed by SPME-GC-MS. *Food Chem.* **2011**, 129 (3), 1156–1163.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.096>.
- (76) Storniolo, C. E.; Martínez-Hovelman, N.; Martínez-Huélamo, M.; Lamuela-Raventos, R. M.; Moreno, J. J. Extra Virgin Olive Oil Minor Compounds Modulate Mitogenic Action of Oleic Acid on Colon Cancer Cell Line. *J. Agric. Food Chem.* **2019**, 67 (41), 11420–11427.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b04816>.
- (77) Li, P.; Chen, Z.; Gu, Y.; Si, Y. Olive-Oil Consumption and Health: The Possible Role of Antioxidants. *Lect. Notes Electr. Eng.* **2013**, 244 LNEE, 35–

48. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-37404-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-37404-3_4).
- (78) Fitó, M.; De La Torre, R.; Covas, M. I. Olive Oil and Oxidative Stress. *Mol. Nutr. Food Res.* **2007**, *51* (10), 1215–1224.  
<https://doi.org/10.1002/mnfr.200600308>.
- (79) FAO. *Grasas y Ácidos Grasos En Nutrición Humana Consulta de Expertos*; 2008. <https://doi.org/978-92-5-3067336>.
- (80) Galeotti, N.; Di, L.; Mannelli, C.; Mazzanti, G.; Bartolini, A.; Ghelardini, C. Menthol : A Natural Analgesic Compound. **2002**, *322*, 145–148.
- (81) Scheubert, P.; Fantz, U.; Awakowicz, P.; Paulin, H. Experimental and Theoretical Characterization of an Inductively Coupled Plasma Source. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (2), 587–598. <https://doi.org/10.1063/1.1375009>.
- (82) Samukawa, S.; Sakamoto, K.; Ichiki, K. Generating High-Efficiency Neutral Beams by Using Negative Ions in an Inductively Coupled Plasma Source. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2002**, *20* (5), 1566–1573.  
<https://doi.org/10.1116/1.1494820>.
- (83) Smith, N. S.; Skoczylas, W. P.; Kellogg, S. M.; Kinion, D. E.; Tesch, P. P.; Sutherland, O.; Aanesland, A.; Boswell, R. W. High Brightness Inductively Coupled Plasma Source for High Current Focused Ion Beam Applications. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2006**, *24* (6), 2902.  
<https://doi.org/10.1116/1.2366617>.
- (84) Date, A. R.; Gray, A. L. Plasma Source Mass Spectrometry Using an Inductively Coupled Plasma and a High Resolution Quadrupole Mass Filter. *Analyst* **1981**, *106* (1269), 1255–1267.  
<https://doi.org/10.1039/AN9810601255>.
- (85) Gray, A. L. Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry. *Analyst* **1985**, *110* (5), 551–556. <https://doi.org/10.1039/AN9851000551>.
- (86) Dupont, D.; Depuydt, D.; Binnemans, K. Overview of the Effect of Salts on

Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (22), 6747–6757. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02980>.