

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

Solventes eutécticos profundos (SEPs) y sus aplicaciones en la extracción de arsénico, cadmio y plomo de medios acuosos: una revisión sistemática: una revisión literaria sistemática

Carlos Andrés Salgado Madrid

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito para la obtención del título de Ingeniero Químico

Quito, 20 de diciembre del 2021

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

Solventes eutécticos profundos (SEPs) y sus aplicaciones en la extracción de arsénico, cadmio y plomo de medios acuosos: una revisión literaria sistemática

Carlos Andrés Salgado Madrid

Nombre del profesor, Título académico

Andrea Landazuri, Ph.D.

Juan Diego Fonseca, Ph.D.

Quito, 20 de diciembre del 2021

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Carlos Andrés Salgado Madrid

Código: 00201794

Cédula de identidad: 1725703480

Lugar y fecha: Quito, 20 de diciembre de 2021

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>.

RESUMEN

Debido al gran desarrollo que ha tenido la industria en general, actualmente el mundo entero se enfrenta un problema muy grave, este es la contaminación por compuestos tóxicos y subproductos generados por la producción a gran escala de químicos. Dentro de estos materiales contaminantes que son liberados en el ambiente los metales pesados como el arsénico, cadmio y plomo son de gran preocupación, ya que al encontrarse dispersos en el suelo y en fuentes hídricas son fácilmente asimilados por la flora y fauna de los alrededores. El principal problema con estos metales es que alteran las funciones biológicas de los seres vivos causando diversas enfermedades como fallos en sistemas respiratorio, circulatorio, nervioso, e incluso llegan a ser cancerígenos. Para poder remediar esta situación se han desarrollado varias tecnologías para la extracción de estos metales, de las cuales la utilización de líquidos iónicos, en específico los solventes eutécticos profundos (SEPs) tiene gran potencial como solventes verdes para extracción de estos metales pesados y metaloides. En este documento se revisa a los solventes eutécticos profundos, sus propiedades, clasificación, aplicaciones y su potencial uso en la extracción de arsénico, cadmio y plomo pesados de medios acuosos, ya que poseen un alto rendimiento para este propósito, además de ser relativamente baratos de fabricar, tener una mayor biocompatibilidad, y ajustarse de mejor manera a los principios de biodegradabilidad, sostenibilidad y disolventes seguros de la química verde que los solventes convencionales.

Palabras clave: industria, compuestos tóxicos, metales pesados, medios acuosos, líquidos iónicos, SEPs, extracción, sostenibilidad, química verde.

ABSTRACT

Due to the great development of industry in general, the whole world is currently facing a very serious problem: contamination by toxic compounds and by-products generated by the large-scale production of chemicals. Among these polluting materials that are released into the environment, heavy metals such as arsenic, cadmium and lead are of great concern, since they are dispersed in the soil and in water sources and are easily assimilated by the surrounding flora and fauna. The main problem with these metals is that they alter the biological functions of living beings causing various diseases such as failures in the respiratory, circulatory and nervous systems, and even become carcinogenic. In order to remedy this situation, several technologies have been developed for the extraction of these metals, of which the use of ionic liquids, specifically deep eutectic solvents (DES) has great potential as green solvents for the extraction of these heavy metals and metalloids. In this paper we review deep eutectic solvents, their properties, classification, applications and their potential use in the extraction of heavy arsenic, cadmium and lead from aqueous media, as they possess high performance for this purpose, in addition to being relatively inexpensive to manufacture, having greater biocompatibility, and conforming better to the principles of biodegradability, sustainability and safe solvents of green chemistry than conventional solvents.

Key words: industry, heavy metals, aqueous media, ionic liquids, deep eutectic solvents, DES, extraction, sustainability, green chemistry.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	8
1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Antecedentes.....	9
1.2. Justificación.....	13
1.3. Objetivos.....	14
1.4. Impactos esperados de la revisión.....	14
2. REVISIÓN DE LA LITERATURA.....	15
2.1. Definición de los SEPs.....	15
2.2. Métodos de preparación principales.....	16
2.3. Propiedades.....	17
2.4. Clasificación.....	19
2.4.1. NADES y THEDES.....	20
2.5. Aplicaciones generales de los SEPs.....	21
2.6. Toxicidad.....	22
2.7. Uso de SEPs en la extracción de arsénico, cadmio y plomo.....	23
2.7.1. Extracción de Arsénico.....	23
2.7.2. Extracción de Cadmio.....	25
2.7.3. Extracción de plomo.....	27
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	29
3.1. Tendencias en publicaciones y temas de interés.....	29
3.2. Limitaciones.....	33
4. CONCLUSIONES.....	34
4.1. Resumen de la revisión (Breve reseña a introducción).....	34
5. Recomendaciones y trabajo a futuro.....	35
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36
7. METODOLOGÍA.....	43
7.1. Fase 1: Diseño de la revisión.....	43
7.2. Fase 2: Conducción de la revisión.....	44
7.3. Fase 3: Análisis de la información.....	45
7.4. Fase 4: Redacción de la revisión.....	46
8. TERMINOLOGÍA.....	46
ANEXO A: CLASIFICACIÓN DE SEPS.....	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Publicaciones de estudios referentes a los SEPs hasta la actualidad en base de datos Science Direct.....	23
Tabla 2. Publicaciones de estudios referentes a las aplicaciones de SEPs para remoción de metales pesados hasta la actualidad en base de datos Science Direct.....	25
Tabla 3. Descripción de la metodología utilizada para la revisión.....	37
Tabla 4. Clasificaciones generales de SEPs en función de las materias primas que los componen.....	42

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La industria Química ha experimentado un gran desarrollo desde finales del siglo XIX, principalmente por la industrialización de varios descubrimientos científicos e invenciones a través de la creación de fábricas y laboratorios [1]. Esto ha llevado a que actualmente se hayan desarrollado procesos más eficientes y fábricas a gran escala con la capacidad de suplir la demanda de regiones enteras. Se estima que el crecimiento de la velocidad de producción que ha tenido la industria Química durante el 2021 a nivel mundial fue de un 4.4%, teniendo un mayor desarrollo en regiones como China, Estados Unidos, Unión Europea, y mercados emergentes de Asia [2], y se estima que siga creciendo hasta en un 3.9% para 2022.

Lamentablemente, este gran desarrollo de la industria ha venido de la mano de una enorme producción de desechos tóxicos. La industria de manufactura de químicos y minera se consideran como una de las industrias que más desechos contaminantes generan, entre los cuales destacan los metales pesados por su toxicidad [3]. Se considera como “metales pesados” a todos los metales y metaloides los cuales poseen una densidad superior a 7 g/cm^3 , y son considerados raros a nivel biológico, ya que no pueden ser procesados por organismos vivos y por ende son tóxicos [4]. Estos pueden generarse tanto de fuentes naturales como por la actividad antropogénica [5]. La industria de pesticidas junto con la industria química, minera y metalúrgica son de las actividades humanas que más metales pesados generan en la actualidad [6]. Estos metales pesados que son liberados al ambiente por la actividad humana terminan esparciéndose por suelos y masas de agua como ríos, lagos y mares [7]. Una vez liberados en fuentes hídricas resulta sencillo para la flora y fauna absorber estos metales pesados. Algunos de estos terminan siendo consumidos por seres humanos y de esta manera termina generando problemas por intoxicación con metales. Metales como cobre,

zinc, níquel, boro, hierro y molibdeno son necesarios en bajas concentraciones para el desarrollo de seres vivos como plantas y animales, e incluso humanos [7], mientras que otros metales como el arsénico, cadmio y plomo resultan totalmente tóxicos.

Los efectos que tienen los metales pesados al ser liberados en el medio ambiente son varios y van a depender de la concentración en la que se encuentren. Existen dos clasificaciones para los efectos en el medio de liberación, que son los efectos de los metales pesados en el medio, que dependen de las condiciones naturales del entorno, la concentración de los metales, y las reacciones fisicoquímicas que se experimenten en este entorno; y el efecto del medio sobre los metales pesados, consiste en el cambio en la especiación y nocividad de los metales y depende de las condiciones del medio en donde se vayan a liberar [7]. También existen los efectos de los metales pesados en las plantas, que es principalmente el interferir con la homeostasis y la actividad enzimática, causando un mal funcionamiento en órganos como las hojas y raíces que van a desencadenar problemas en la germinación, crecimiento, fotosíntesis, y reproducción. Además de esto, la presencia de metales pesados puede generar una menor producción de biomasa e incluso la muerte de estos seres [7]. Por último, están los efectos de los metales pesados en seres humanos. Algunos metales como el cobalto, hierro, zinc y manganeso son esenciales para el desarrollo del ser humano en dosis pequeñas, pero si se supera la concentración máxima de estos pueden llegar a ser nocivos [8]. Los metales pesados interfieren especialmente con las funciones metabólicas de los seres humanos, y generan reacciones indeseables dentro de las células, dañando de esta manera el ADN e incrementando la probabilidad de que las células muten y generen distintos tipos de cáncer [8]. Además, al generarse depósitos de estos iones metálicos en órganos como el cerebro, corazón e hígado se pueden generar trastornos en el sistema nervioso como decrecimiento en la actividad neuronal, Alzheimer, daño hepático, fallo orgánico y cáncer [7], [8], [9].

Es debido a esto que la creación de nuevas tecnologías para la remediación ambiental se ha vuelto un tema de suma importancia en la actualidad. Para esto se han desarrollado diversos métodos de extracción de metales pesados de medios acuosos. Los más utilizados actualmente son la precipitación química, consiste ajustar el pH del agua a tratar, se añade un agente precipitante y se retiran los sedimentos; se tiene la coagulación y floculación, consiste en agregar un agente coagulante que desestabilice las partículas coloidales de las aguas que se desean tratar, seguido de una floculación, donde las partículas inestables se juntan en grandes flóculos sedimentados en un tanque de sedimentación; otro método de remoción de metales pesados es la filtración por membrana; el intercambio iónico, adsorción de metales a través de carbón activado y biorremediación a través del uso de microorganismos para remover contaminantes dentro de aguas [7], [8], [9], [10], [11], [12].

A pesar de que estos métodos son empleados en la actualidad, actualmente la comunidad científica se encuentra desarrollando nuevas tecnologías para la remoción de metales pesados y moléculas de interés de medios acuosos, que además favorezcan el desarrollo de la Química Verde. La Química Verde es una filosofía dirigida hacia el desarrollo sostenible de la industria Química en general, que fue pensada por Paul Anastas, y junto a John Warner en 1998 crearon los 12 principios en los que está cimentada en la actualidad la Química Verde (Figura 1) [13]. Estos principios enfatizan el desarrollo de métodos de manufactura seguros, económicos y amigables con el medio ambiente, incluyendo las condiciones de reacción, reactivos y solventes, así como el uso de materiales naturales renovables [13].



Figura 1. Principios de la Química verde

Fuente: [13]

Dentro de las nuevas tecnologías destinadas al desarrollo de la química verde se encuentran los solventes eutécticos profundos (SEPs). Los SEPs son mezclas que comparten características físicas con los líquidos iónicos (LI), con la excepción de que estos últimos son sales en su estado líquido y los SEPs se componen por un donante de puente de hidrógeno (DEH) y un aceptor de puente de hidrógeno (AEH) [14]. Los SEPs tienen como característica principal el tener una temperatura de fusión considerablemente menor que la de sus componentes por separado, haciendo posible que se encuentren en estado líquido a temperatura ambiente [14]. Actualmente, se ha enfocado la atención en los SEPs, ya que son mezclas fáciles y baratas de preparar, y poseen un gran potencial para la extracción de moléculas de interés. Algunas de estas moléculas de interés son los metales pesados. Además, los SEPs han adquirido relevancia debido también a que son considerados

solventes verdes por varias de sus características como el tener baja toxicidad, por su alta biocompatibilidad y biodegradabilidad, pero principalmente por las materias primas utilizadas en su fabricación. Estas características hacen que los SEPs se ajusten a los principios de sostenibilidad de la química verde y favorezcan el desarrollo de esta [13].

1.2.Justificación

Debido a este incremento en la producción y uso de compuestos químicos se generan enormes cantidades de contaminantes metálicos, por lo que se ha vuelto de suma importancia el desarrollo de nuevos métodos de remediación ambiental que sean efectivos, pero al mismo tiempo sostenibles. Los solventes eutécticos profundos tienen el potencial para ser utilizados para este fin, ya que poseen un amplio campo de aplicación para la extracción de varios compuestos y iones, además de poseer propiedades físicas como puntos de fusión significativamente menores que el de sus componentes por separado, baja volatilidad e inflamabilidad, mayor biocompatibilidad y una baja toxicidad respecto a otros solventes como los compuestos orgánicos, que también son utilizados para extracciones. Además, son baratos de fabricar y sus materias primas son de origen renovable, ajustándose de mejor manera con los principios de la química verde.

Por este motivo, una revisión acerca de SEPs resulta ser de gran importancia, ya que esta tiene el potencial de brindarle mayor visibilidad a estos solventes, sobre todo de manera local, puesto que el repositorio virtual de la USFQ no cuenta todavía con estudios referentes a las aplicaciones de SEPs para remediación ambiental. Además, por la naturaleza de las revisiones sistemáticas, este estudio tiene el potencial de funcionar como base para futuros proyectos de diseño o investigación.

1.3.Objetivos

El objetivo general de la presente revisión es dar mayor visibilidad a los SEPs, sus virtudes medioambientales, sus propiedades y su potencial aplicación en la extracción de moléculas de interés, que para este caso en particular es de metales pesados en medios acuosos, lo cual puede aplicarse directa para remediación de suelos y fuentes de agua. Además de esto, este documento está enfocado en servir como una fuente rápida y condensada acerca de los SEPs para futuros estudios y proyectos enfocados a la remediación ambiental, ya que, a pesar de tener un gran potencial para este fin, no se ha implementado de manera industrial hasta el momento.

Para poder cumplir este objetivo, se plantearon tres objetivos específicos:

- Recopilar información acerca de los SEPs (definición, características, propiedades, clasificación, materias primas y aplicaciones generales y de extracción de arsénico, cadmio y plomo).
- Analizar los datos obtenidos de extracciones de metales de estudios experimentales previos y los tipos de SEPs que fueron utilizados para ello.
- Presentar resultados relevantes, resaltando las virtudes y potencial de los SEPs.

1.4.Impactos esperados de la revisión

El impacto esperado de esta revisión es el principalmente el resaltar la importancia de los SEPs para la industria actual y para el desarrollo de la química verde, visibilizar las aplicaciones que tienen para la extracción de compuestos de interés como metales pesados y para la remediación ambiental. Además, este documento también tiene como fin el motivar futuras investigaciones y el ser base para estudios futuros referente a este tema de manera local.

2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1. Definición de los SEPs

En la actualidad se han dedicado esfuerzos en la búsqueda de nuevos solventes los cuales se ajusten a los principios de la Química Verde, y tengan el potencial de reemplazar los que se utilizan ampliamente a nivel industrial actualmente. Uno de estos nuevos solventes son los solventes eutécticos profundos. Los SEPs son mezclas las cuales son consideradas análogos al líquido iónico debido a que comparten varias características con estos [15], principalmente el poder mantenerse en estado líquido a temperatura ambiente, tomando en cuenta que los componentes por separado de los SEPs se mantienen como sólidos a esta temperatura. Han llamado la atención en la actualidad debido a que se encuentran dentro del marco de solventes verdes debido a que tienen mayor biodegradabilidad, menores emisiones ambientales y una toxicidad reducida [16]. Además, los solventes eutécticos pueden ser fabricados a partir de materias primas baratas y renovables, lo cual les da cierta superioridad ante otros solventes y líquidos iónicos, ya que estos últimos a pesar de compartir características con los SEPs como el ser baratos de fabricar y tener bajas presiones de vapor, varios estudios han mostrado que pueden llegar a contaminar el aire y dañar ecosistemas acuáticos [17]. Los SEPs se componen por un donador de puentes de hidrógeno (DEH) que por lo general son ácidos carboxílicos, carbohidratos, alcoholes, y polioles, y un aceptador de puentes de hidrógeno (AEH) que por lo general son sales cuaternarias de amonio [18]. Algunos de las interacciones que existen entre los AEH y DEH son fuerzas de Van Der Waals, fuerzas electrostáticas, pero principalmente son los puentes de hidrógeno [19]. Esta interacción con los puentes de hidrógeno es la que forma a los SEPs y les confiere su característico bajo punto de fusión. Esto se puede observar con el solvente eutéctico formado por un AEH de cloruro de colina con un DEH de cristales de urea, los cuales poseen puntos de fusión de 302°C y 133°C

respectivamente. Al encontrarse por separado cada uno tiene temperaturas de fusión muy altas, no obstante, al mezclarse para formar un SEPs en proporción molar de 1:2 de cloruro de colina y urea, la temperatura de fusión del producto es de 12°C [20]. Además de esto, la mayoría de SEPs son hidrofóbicos, lo que los hace ideales para extracciones en medios acuosos por su fácil recuperación.

2.2.Métodos de preparación principales

La preparación de los SEPs resulta ser bastante sencilla, ya que no implica mecanismos de reacción largos ni requiere de procesos de separación que involucren la utilización de otros solventes, ya que no se llegan a formar subproductos o desechos [17]. Para preparar un SEPs se necesita de un compuesto que cumpla la función de AEH y otro que sea el DEH. Actualmente, existe una gran variedad de sustancias que pueden ser utilizadas para la preparación de los SEPs. El método y materias primas para emplear en la preparación dependerá de factores como disponibilidad de equipos, los AEH y DEH que se vayan a utilizar y en algunos casos la capacidad de reducir el contenido de agua [20].

El método más “simple” y utilizado para preparar SEPs consiste en calentar y mezclar los sólidos de AEH y DEH en una atmósfera inerte hasta que estos lleguen a fundirse y así poder formar los enlaces de hidrógeno necesarios, obteniendo así un líquido homogéneo [21]. El inconveniente con este método es que algunos de los componentes de manera individual tienen temperaturas de fusión muy altas, por lo que se requiere de mucha energía para ser formados. Como alternativa para los SEPs que necesiten de temperaturas elevadas para su formación se han desarrollado métodos que consisten en evaporación al vacío, trituración y secado por congelación [17]. Para la evaporación al vacío se disuelven los componentes en agua y se los evapora a 50°C en un evaporador rotatorio y posteriormente se coloca en un desecador con sílice gel hasta que la mezcla obtiene un peso estable [22]. Otro método de preparación es el de calentamiento, el cual consiste en colocar

una disolución de los componentes en una cantidad calculada de agua dentro de una botella con tapón y someter esta mezcla a un baño de agua a temperaturas menores a 50 °C con agitación durante aproximadamente 90 minutos hasta obtener una mezcla homogénea y transparente [22]. La elección del método a utilizar solo dependerá de las condiciones de laboratorio que se posean, las temperaturas de fusión de las materias primas y en gran medida de las habilidades de quien vaya a fabricarlos.

2.3. Propiedades

En general los SEPs comparten generalidades en sus propiedades como una baja toxicidad, alta biocompatibilidad, baja presión de vapor, baja volatilidad, nula inflamabilidad y puntos de congelamiento y de fusión deprimidos (Figura 2) [19]. No obstante, el hecho de que estos puedan ser fabricados a partir de una gran variedad de materias primas y las proporciones molares utilizadas hace que estos tengan variaciones en sus propiedades más específicas como el comportamiento de la fase, temperaturas de fusión y congelamiento, pH, viscosidad, densidad y tensión superficial [19], [20].



Figura 2. Propiedades generales de los SEPs.

Fuente: [18], [19], [20]

Las variaciones en el comportamiento de la fase de los SEPs se deben principalmente a las interacciones que se forman debido a los enlaces de hidrógeno entre los AEH y DEH, generando que la temperatura de fusión y congelamiento sean mucho menores a las de sus componentes por separado, llegando incluso a ser menores a 150°C [23] Estos cambios en el comportamiento de las fases también puede verse afectado por la composición con la que sean preparados los SEPs [23].

También se considera a la viscosidad como una propiedad importante de los SEPs. Esta propiedad describe la resistencia de un fluido en respuesta una velocidad de corte. La viscosidad va a determinar el tipo de flujo de un fluido, entre más viscoso menor velocidad tendrá este y viceversa [20]. Para el caso de los SEPs, estos presentan viscosidades relativamente altas, por lo que estos van a tener flujos más lentos que otros fluidos como el agua [20]. A pesar de esto, se ha encontrado que la viscosidad de estos puede disminuirse al incrementar la temperatura del fluido [21].

Otra propiedad de gran importancia para los SEPs es la densidad. Algunos estudios realizados han mostrado que los SEPs tiene una mayor densidad que la del agua, y esto puede deberse a la formación de los enlaces de hidrógeno propios de esas sustancias, lo cual deja un menor espacio libre entre moléculas [20]. Varios estudios han demostrado que la densidad disminuye al aumentar el AEH. Este fue en el caso del SEPs con base en cloruro de colina y ácido cítrico, donde se reportaron las densidades de SEPs con diferentes composiciones, mostrando que a mayor concentración de cloruro de colina la densidad va disminuyendo [24]. Aparte de la composición, la temperatura también afecta a la densidad de los SEPs [20].

El pH es otro factor para tomar en cuenta al momento de preparar SEPs, ya que este va a indicar la acidez o alcalinidad que la mezcla tenga. Para los SEPs, el pH va a depender de la acidez de las especies aniónicas y catiónicas que estén en la mezcla, pero también se ha observado que la temperatura influye en cierto grado al pH de los SEPs al incrementarse considerablemente [20]. Esto es muy importante, porque ayuda a definir las condiciones de operación para ciertas aplicaciones, como por ejemplo la extracción de metales donde el medio de extracción debe alcanzar un pH en particular. Además, controlar el pH a nivel industrial puede servir para definir el material con el que se diseñaría el sistema de tuberías o de almacenamiento por el cual el SEPs va a desplazarse [20].

Otro parámetro de relevancia es la tensión superficial. La tensión superficial se puede definir como la energía necesaria para incrementar el área de superficie de un material [20]. Esta propiedad está relacionada con la capacidad de los SEPs para realizar procesos de transferencia de masa. Los enlaces de hidrógeno formados entre los AEH y DEH son los que definen la tensión superficial, entre más fuertes sean las interacciones entre estos, mayor será la tensión superficial [26]. Altas tensiones superficiales están relacionadas con mayores eficiencias en procesos de extracción, por lo que los SEPs se ven beneficiados de tener altos valores de tensión superficial [26].

2.4. Clasificación

Existe una gran variedad de materias primas con las cuales se pueden fabricar SEPs, tanto de AEH como DEH, y sus respectivas proporciones. Por este motivo es que se pueden llegar a clasificar a los SEPs en 4 categorías, de las cuales los SEPs tipo III han llamado más la atención de los investigadores [16]. Estas categorías se han hecho en función del tipo de materias que se utilicen para su preparación (Anexo A).

Los SEPs tipo I son todos aquellos formados por una sal cuaternaria de amonio y haluros metálicos, siendo considerados los SEPs de este tipo como sustancias análogas a los

sistemas de sales de imidazol / haluro metálico [15]. Dentro de esta clasificación se han establecido como DEH algunos cloruros metálicos no hidratados como, FeCl_2 , ZnCl_2 y SnCl_2 [23]. Los SEPs tipo II se conforman también de AEH con base en sales cuaternarias de amonio, pero a diferencia de los SEPs tipo I, en los SEPs tipo II se utilizan como DEH haluros metálicos hidratados. Esto hace que los SEPs tipo II tengan un mayor alcance y sean mucho más baratos que los tipos I, debido a la limitada cantidad de haluros metálicos no hidratados que tienen puntos de fusión lo suficientemente bajo para lograr formar un SEPs [15], [23]. Los SEPs tipo III siguen empleando sales cuaternarias de amonio como AEH, sin embargo, en este caso se usa específicamente cloruro de colina, y como DEH se usan compuestos como alcoholes, ácidos carboxílicos y amidas [15]. Este tipo de SEPs ha ganado gran relevancia debido a su habilidad para disolver metales de transición y óxidos metálicos, por ser relativamente más baratos que los SEPs tipo I y II, por tener una mejor biodegradabilidad y baja reactividad con agua [15] [18]. Por último, están los SEPs tipo IV son aquellos que están compuestos con AEH de haluros metálicos y DEH como urea, acetamida, etilenglicol o hexano-1,6-diol [23].

2.4.1. NADES y THEDES

Además de la clasificación de los SEPs anteriormente revisada, estos pueden clasificarse en dos nuevas clases: los NADES y los THEDES. NADES es un término utilizado para “Natural Deep Eutectic Solvents”, y se caracterizan por estar compuestos por materias primas renovables [18]. Estas materias primas son en su mayoría cloruro de colina como AEH, y metabolitos primarios como aminoácidos, carbohidratos, ácidos orgánicos y derivados de la colina como DEH [23]. Los DEH más comunes son ácido cítrico, ácido málico, ácido maleico, ácido acético, glucosa, fructosa, sacarosa, trehalosa y terpenoides, y su preparación se hace en temperaturas entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ y $85\text{ }^\circ\text{C}$ [27]. Esto hace que los NADES sean considerados como la clase de SEPs con mayor biodegradabilidad y que menor impacto ambiental causa.

Por otra parte, THEDES es un término que es usado para clasificar a otro tipo de SEPs llamado “Therapeutic Deep Eutectic Solvents”. Este tipo de SEPs se caracteriza por tener a un componente farmacéutico activo (API) dentro de su composición [23]. Esta clase de SEPs nació de la necesidad de superar algunos problemas de la industria farmacéutica como lo son la permeabilidad y solubilidad de los fármacos [23]. El primer reporte acerca de esta clase de THEDES fue en una mezcla eutéctica binaria de mentol e ibuprofeno, en el cual se logró deprimir el punto de congelación de dicho THEDES, y de esta manera mejorando la administración de medicamentos de forma intradérmica [28]. Esto tienen una gran importancia, ya que al no suministrarse el medicamento a través de vía oral se reducen los efectos secundarios como la gastritis e irritación gástrica [28].

2.5. Aplicaciones generales de los SEPs

Los SEPs resultan ser sustancias muy versátiles, ya que poseen un gran potencial en múltiples aplicaciones tanto analíticas como industriales [22]. Estas aplicaciones abarcan campos como la síntesis, catálisis, extracción de moléculas de interés y de iones metálicos, metalurgia, solubilización de fármacos, separación de gases e incluso en la electroquímica, sin embargo, en el campo en el que estos solventes tienen mayor potencial es en el de las extracciones [22], [29].

Dentro de la química analítica tienen campos de aplicación como la micro extracción de analitos de matrices complejas, modificación de nanopartículas, disolución de muestras sólidas, eluyente después de un procedimiento de extracción dispersiva en fase sólida, y en cromatografía como aditivo / modificador de fase móvil [30]. En cuanto a sus aplicaciones catalíticas se pueden encontrar ejemplos como la deshidratación catalizada por ácido de hexosas a 5-hidroximetilfurfural utilizando un SEPs de cloruro de colina/ácido cítrico obteniendo conversiones de hasta el 97% [31]. Una aplicación de SEPs en

solubilización de fármacos es la disolución de fármacos con muy baja solubilidad empleando SEPs de cloruro de colina/ urea y cloruro de colina/ácido malónico [32].

Todas estas son aplicaciones muy interesantes y prometedoras, sin embargo, los SEPs al caracterizarse por ser en su mayoría hidrofóbicos son ideales para realizar extracciones. Esto se pudo observar en el primer reporte de extracción líquido – líquido de ácidos grasos volátiles de un medio acuoso [23]. En este estudio se logró alcanzar una eficiencia superior con eficiencias de extracción usando varios SEPs con base en ácido decanoico y diversas sales de amonio cuaternario, donde se alcanzaron extracciones de 91% en extracción de ácido butírico [33]. Otro ejemplo del potencial de SEPs en extracción es la desulfuración extractiva con un SEPs de cloruro de colina/etilenglicol, obteniendo un rendimiento de la extracción de 82.83% [18]. Además, los SEPs también son sustancias ideales para la extracción de metales debido a su capacidad para disolver óxidos metálicos y metales [15], entre los que se encuentran el arsénico, cadmio, vanadio, hierro, níquel, cobalto y cobre [34], [35].

2.6.Toxicidad

Los SEPs son muy importantes en la actualidad especialmente por su baja toxicidad y alta biocompatibilidad en relación con otros solventes. Sin embargo, no se debe de asumir que todos los SEPs tienen nula toxicidad [36]. Recientes estudios han mostrado que a pesar de que los SEPs con base en AEH de cloruro de colina y diferentes DEH como la urea, etilenglicol, tri etilenglicol y glicerina, resultan no tener toxicidad, pero si una mayor citotoxicidad que sus componentes por separado, lo cual puede afectar a microorganismos y células de seres vivos como plantas [37]. De igual manera se encontró que el uso de SEPs con base en acetato de colina y cloruro de colina puede afectar negativamente a las paredes celulares de varios microorganismos, a pesar de ser considerados no tóxicos [36]. Es por esto por lo que para poder diseñar procesos en los que se utilicen SEPs como solventes, se

deben realizar estudios a profundidad acerca de los posibles impactos ambientales que estos pueden causar.

2.7. Uso de SEPs en la extracción de arsénico, cadmio y plomo

2.7.1. Extracción de Arsénico

El Arsénico es un elemento natural perteneciente al grupo de los metaloides, y se encuentra ampliamente distribuido en aguas subterráneas en su forma inorgánica, cenizas volcánicas, roca volcánica, arcilla, óxidos de hierro, azufre mineral y en su forma orgánica en peces [38] [39]. Otra fuente de arsénico es la actividad humana, ya que este metaloide es ampliamente utilizado en la manufactura de pesticidas y en preservantes de madera [38]. Las concentraciones de arsénico en zonas rurales entran en rangos entre 1 y 4 ng/m³, mientras que en ciudades llega a ser de hasta 200 ng/m³, y en zonas industriales se llega a superar los 1000 ng/m³ [38]. El problema con este metaloide es que es sumamente tóxico en su forma inorgánica y este puede llegar a ser consumido por seres humanos, ya que se llega a usar agua contaminada con arsénico para irrigación de cultivos [40]. La exposición al arsénico puede causar problemas a corto y largo plazo en la salud de los seres humanos como lo pueden ser trastornos de la piel, cánceres de piel, cánceres internos (vejiga, riñón y pulmón), enfermedades de los vasos sanguíneos de las piernas y los pies, posiblemente diabetes, aumento de la presión arterial y trastornos reproductivos [41]. Por este motivo es necesario el desarrollar métodos de remediación de aguas para extraer el arsénico de fuentes contaminadas.

Ji et al. reportó la utilización eficaz de SEPs hidrofóbicos de cloruro de trioctilmetilamonio/glicerol, cloruro de trioctilmetilamonio/etilenglicol, Cloruro de trioctilmetilamonio/1,4 butanodiol, cloruro de trioctilmetilamonio/DL ácido láctico, Cloruro de trioctilmetilamonio/ácido octanoico y bromuro de tetrabutylamonio/ácido octanoico para micro extracción líquido – líquido de arsénico en diferentes muestras de vino [34]. De todos los SEPs planteados para este caso, se encontró que el SEPs óptimo para extraer Arsénico

era el SEPs de cloruro de trioctilmetilamonio/DL ácido láctico, por su acción como agente quelante y su capacidad para formar 2 fases estables al entrar en contacto con el agua (hidrofobicidad) [34]. Para definir las condiciones óptimas con las que mejor rendimiento de extracción se puede obtener se realizaron varias pruebas en donde se encontró que la proporción molar 1:3 y con un pH de 7 se consigue la mayor extracción de arsénico. Para preparar el SEPs de cloruro de trioctilmetilamonio/DL ácido láctico simplemente se calentaron a 80°C las materias primas y se mezclaron hasta conseguir un líquido transparente y homogéneo. El procedimiento para realizar la extracción fue primero el ajustar el pH de la muestra a 7, añadir 400 mg del SEPs y 300 mg de metanol, que fue utilizado en este caso como solvente de dispersión y centrifugar la muestra durante 5 minutos a 4000 rpm para poder obtener 2 fases en la cual la fase superior era del SEPs enriquecido con arsénico. La eficiencia de la extracción en las muestras de vino no bajó del 90% y llegaron a ser hasta del 97.2% [34].

Por otro lado, Rajput et al. plantea la utilización de un NADES en base a timol y ácido decanoico para extracción líquido – líquido de arsénico de muestras de suelo contaminado [42]. Se logró definir que la proporción molar adecuada para obtener una mayor extracción era de 1:2 de timol/ácido decanoico debido a que con otras proporciones como 1:1 y 2:1 no se lograba obtener 2 fases estables entre agua y el SEPs [42]. También se logró determinar mediante espectros de FTIR el mecanismo que rige la extracción de arsénico con el NADES planteado, donde se pudo observar que las moléculas de As^{3+} interactúan con las moléculas de timol en la fase del SEPs [42]. La preparación del SEP fue sencilla, ya que las materias primas simplemente fueron calentadas a 70°C y se dejaron mezclando con agitador magnético durante 5 minutos a 600 rpm, hasta obtener un fluido transparente y homogéneo [42]. El rendimiento que se logró obtener de este estudio fue

superior al 95%, por lo que el método planteado se considera altamente eficiente, además de causar un muy bajo impacto ambiental debido a la utilización de un NADES.

Shirani et al. también reporta la utilización de SEPs en base a cloruro de colina para una micro extracción líquido – líquido asistido por agitación con aire de muestras de distintas bebidas no alcohólicas [43]. Como DEH se utilizaron urea, tioacetamida y tiourea, de los cuales la mezcla eutéctica con mayor rendimiento fue la de cloruro de colina/tioacetamida en proporciones molares de 1:2 [43]. El rendimiento obtenido en la remoción de arsénico con el SEP mencionado fue de hasta el 99% [43].

Por otro lado, también existe una propuesta realizada por Almeida et al., donde reporta la utilización de SEPs para una técnica de remoción de arsénico de residuos minero a través de electrólisis [44]. Para este método se plantean cuatro mezclas eutécticas las cuales estaban compuestas por cloruro de colina/ácido malónico 1:2, cloruro de colina/ácido oxálico 1:1, cloruro de colina/ácido láctico 1:2 y ácido propanoico/ urea 2:1 [44]. Para este caso se presentan rendimientos muy bajos, siendo que el SEP con mejor rendimiento observado fue el de cloruro de colina/ácido oxálico 1:1 aplicando 100 mA, donde se obtuvo un 35% de remoción de arsénico [44].

Estos estudios representan un gran avance en cuanto al desarrollo de métodos para remediación de arsénico en el ambiente, sobre todo por la toxicidad de este metaloide para organismos vivos. La utilización de SEPs en base a materia primas naturales como lo son el cloruro de colina y ácidos orgánicos vuelven de los SEPs cada vez una mejor opción frente a otros solventes como los compuestos orgánicos.

2.7.2. Extracción de Cadmio

El Cadmio es un metal pesado el cual se encuentra naturalmente esparcido en el ambiente en concentraciones bajas [45], con mayores concentraciones en rocas sedimentarias y en minerales junto con el zinc, cromo y cobre [38]. En la industria, el

cadmio se encuentra presente en productos como aleaciones, en la fabricación de baterías, como estabilizador en la producción de PVC y pigmentos [46]. Actualmente, el uso de este metal pesado ha ido en declive dentro de las industrias de primer mundo debido a la conciencia medioambiental acerca de las terribles consecuencias que trae la exposición a este metal, y las regulaciones ambientales actuales respecto al cadmio. Sin embargo, el problema viene con que a menudo residuos que contienen cadmio en su composición se juntan con desperdicios domésticos comunes y no son debidamente tratados [38]. Esto puede llevar a que el cadmio sea liberado al medio ambiente contaminando fuentes de agua y suelos, y por consecuencia contaminando flora y fauna que luego son consumidos por humanos. El Cadmio es conocido por ser nocivo para la salud, ya que puede causar daño tubular irreversible a los riñones y decaimiento en la densidad ósea causando osteoporosis según estudios realizados [47].

Para remediar este problema se han desarrollado diversas tecnologías, entre las más novedosas se encuentra la extracción de este metal utilizando SEPs. Huang et al. propone la utilización de varios NADES hidrofóbicos con base en cloruro de colina como AEH de y varios metabolitos como DEH para la remoción de cadmio de muestras de harina de arroz [48]. La preparación de los NADES empleados fue sencilla, ya que se calentó cada mezcla planteada a una temperatura de $\geq 100^{\circ}\text{C}$ y se mezcló hasta obtener un fluido transparente y homogéneo. Se llevó a cabo pruebas para evaluar la eficiencia en la remoción de cadmio de cada NADES por sí solo y mezclándolo con saponina al 1% en proporciones volumétricas de 9:1, donde se encontró que la saponina tiene un efecto sinérgico con varios NADES e incrementa el porcentaje de extracción de cadmio. Esto se debe a que la saponina encapsula los iones de cadmio disueltos en micelios, potenciando de esta manera la acción de los NADES [48]. El NADES que mejor rendimiento tuvo en la remoción de cadmio fue el de cloruro de colina/ácido tartárico en proporción molar 1:1, ya que se observó una extracción

por encima del 96% de cadmio, mientras que con la mezcla de NADES-saponina con base en cloruro de colina/sorbosa mostró tener incluso un rendimiento mayor al 99% en la extracción [48]. Además, Ji et al. reportó también la extracción de cadmio de varias muestras de vino utilizando SEPs de Cloruro de trioctilmetilamonio/DL ácido láctico anteriormente mencionado con porción molar de 1:3, donde pudo obtener rendimientos en extracciones de hasta el 97% [34]. Otra alternativa para la remoción de cadmio fue reportada por Ezoddin et al., es la utilización de SEPs en base a cloruro de colina como AEH, y fenol, glicerol y fenol como DEH para un método de micro extracción líquido-líquido asistido por aire [49]. De estos SEPs el que mayor rendimiento tuvo fue el de cloruro de colina/fenol en proporción molar 1:2, a pH de 7. El método de preparación de este SEP fue simplemente calentar los componentes hasta su punto de ebullición y mezclarlos hasta obtener una mezcla homogénea y transparente. El rendimiento en la extracción de cadmio encontrado para este SEP fue de hasta 99.8% [49].

Los resultados obtenidos en los estudios presentados resultan ser prometedores tanto a nivel industrial como ambiental, ya que el uso de SEPs y NADES con tanto potencial para la remoción de cadmio abre la posibilidad del desarrollo de nuevos métodos de remediación ambiental con la extracción de metales pesados, que además es barata y contribuye al desarrollo de la química verde al emplear solventes con un bajo impacto ambiental.

2.7.3. Extracción de plomo

El plomo es un metal pesado que se encuentra presente de manera natural en el ambiente, en la superficie terrestre, pero también es generado debido a la actividad antropogénica como la minería, metalurgia e industria química [46]. Este metal pesado se encuentra en productos como ácidos para baterías para vehículos, pigmentos, soldaduras, municiones, vidrieras, cristalería de plomo, esmaltes de cerámica, e incluso gasolina con plomo en algunas partes del mundo [50]. El plomo puede filtrarse en el agua y suelo

cercanos a lugares donde se realicen actividades mineras o por la quema de compuestos que lo contengan en su composición, provocando la contaminación de fuentes de alimento, los cuales son luego consumidas por la población, siendo la ingesta de alimentos y agua contaminada la principal causa de exposición a este metal pesado [39]. La ingesta de este metal en cualquier concentración por más mínima que sea tiene efectos perjudiciales en la salud, especialmente en niños menores a 6 años [50]. Los eritrocitos del cuerpo humano tienen una alta afinidad con el plomo, haciendo que este se filtre fácilmente en la sangre donde tiene un tiempo de vida medio de un mes, hasta que se deposita en tejidos óseos, donde puede quedarse almacenado entre 10 y 30 años [38][39]. Esto hace que este metal tienda a acumularse a corto plazo en riñones, hígado y otros tejidos blandos como el cerebro y el corazón [46]. Algunos trastornos en el sistema nervioso como deterioro de la memoria, tiempo de reacción prolongado y capacidad reducida de entendimiento [38]. Por sus características neurotóxicas y el tiempo de vida que tiene dentro de tejidos vivos, resulta ser de alta importancia el desarrollo de métodos para remover este metal de suelos y fuentes de agua. En este punto es donde los SEPs ganan importancia como agentes extractores de iones metálicos debido a su rendimiento y bajos costos de producción. Mukhopadhyay et al. propone en su estudio la utilización de NADES con base en cloruro de colina y metabolitos como DEH en conjunto con saponina al 1% para la extracción de plomo de suelos contaminados [51]. Los DEH utilizados fueron fructosa, sacarosa, etilenglicol y glicerol, para los cuales se utilizaron proporciones de 5:2:5, 4:1:4, 1:2:1 y 1:3:1 para los SEPs de cloruro de colina/fructosa/agua, cloruro de colina/sacarosa/agua, cloruro de colina/glicerol/agua y cloruro de colina/etilenglicol/agua respectivamente. El método empleado para preparar los SEPs fue el de fundir las materias primas y mezclarlas con un agitador magnético a 70°C y 350 rpm durante 3 horas hasta obtener un líquido transparente y homogéneo, y posteriormente se mezcló con saponina al 1% [51]. Para evaluar el

rendimiento de la extracción con los SEPs planteados se realizaron distintas pruebas donde se variaba la concentración de SEPs y de saponina. De este estudio se obtuvo que el mejor rendimiento presentado fue por parte de la mezcla de 40% SEPs de cloruro de colina/fructosa con saponina al 1% al tener un 72.65% de extracción de plomo de las muestras de suelo [51]. Otra propuesta interesante de SEPs utilizados para la remoción de plomo, y que ha mostrado un mayor rendimiento fue realizada por Ezoddin et al., en la cual reporta la utilización de SEPs en base a cloruro de colina/fenol en proporciones 1:2 para micro extracción líquido-líquido asistido por aire [49]. El rendimiento en la recuperación de plomo es de hasta 99.2% [49].

Los resultados de estudio resultan ser interesantes, sobre todo por la utilización de SEPs con base en materias primas naturales. A pesar de esto, el rendimiento de la extracción resulta ser relativamente bajo respecto a otros SEPs propuestos, como lo es el SEP en base a cloruro de colina/fenol, con el cual se consiguieron rendimientos superiores al 90%. Probablemente, esto se deba a la composición de las muestras, por lo que se debería seguir con el estudio de otras mezclas de SEPs con los que se pueda obtener mejores resultados. De igual manera, se debería estudiar los efectos en el rendimiento de la extracción al modificar otros parámetros como el pH.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A partir de la información recopilada a lo largo de la revisión se realizó un análisis estadístico para mostrar los hallazgos relevantes encontrados. Para esto se analizaron las tendencias en las publicaciones de los SEPs a lo largo del tiempo y sus aplicaciones, los temas de interés, y las limitaciones encontradas durante la revisión.

3.1.Tendencias en publicaciones y temas de interés

Los SEPs son sustancias las cuales han ganado relevancia e interés en la comunidad científica a lo largo del tiempo, desde el registro de las primeras publicaciones realizadas

referentes a este tema. Esto puede observarse en la Figura 3, donde se reporta el número de publicaciones existentes referente a SEPs en el banco de datos Science Direct desde el año 1998.

Tabla 1. Publicaciones de estudios referentes a los SEPs hasta la actualidad en base de datos Science Direct

Año	Número de artículos publicados
1998	43
1999	41
2000	38
2001	55
2002	36
2003	40
2004	62
2005	65
2006	51
2007	81
2008	73
2009	76
2010	77
2011	96
2012	123
2013	178
2014	219
2015	280
2016	334
2017	467
2018	574
2019	860
2020	1255
2021	2024



Figura 3. Tendencias en las publicaciones referentes a los SEPs.

Esto muestra un gran crecimiento en la tendencia a realizar estudios de este tema, sobre todo a partir del 2010, donde se puede ver un fuerte incremento en las publicaciones respecto a la década anterior a esta. Esto puede deberse a que en los años entre 2010 y 2020 se han venido desarrollando un sinnúmero de mezclas eutécticas entre distintos tipos de sustancias, y se ha venido estudiando sus distintas propiedades, virtudes y posibles aplicaciones que se les puede dar dentro de varios campos [15] [17].

De igual manera, es notable el creciente interés en los SEPs aplicados para la remoción de metales pesados. Esto puede ser observado en la figura 4, donde se puede apreciar un incremento en el número de estudios publicados en el banco de datos Science Direct, que resulta ser muy similar al crecimiento en la tendencia observada en la Figura 3. Esto puede deberse a los excelentes rendimientos que presentan los SEPs para la remoción de metales pesados, como lo es el caso del SEP revisado anteriormente en base a cloruro de colina/fenol, donde se pudo observar rendimientos superiores al 99% [49]. Esto hace que incluso estos solventes sean considerados para la aplicación en remediación ambiental, siendo esta una de las razones por las cuales las tendencias en publicaciones de este tópico hayan crecido tanto en esta última década.

Tabla 2. Publicaciones de estudios referentes a las aplicaciones de SEPs para remoción de metales pesados hasta la actualidad en base de datos Science Direct

Año	Número de artículos publicados
1998	17
1999	8
2000	10
2001	18
2002	10
2003	9
2004	20
2005	25
2006	14
2007	24
2008	15
2009	19
2010	22
2011	26
2012	20
2013	30
2014	45
2015	41
2016	49
2017	65
2018	79
2019	107
2020	161
2021	275



Figura 4. Tendencias en publicaciones referentes a SEPs aplicados para la extracción de metales pesados

Además, de todos los estudios revisados, se pudo identificar los que resultaban ser de mayor relevancia para la presente revisión, considerando el contenido que podían aportar de acuerdo con los objetivos planteados. Estos pueden ser observados en la Figura 5, donde están presentados los puntos más relevantes tratados a lo largo de la revisión.

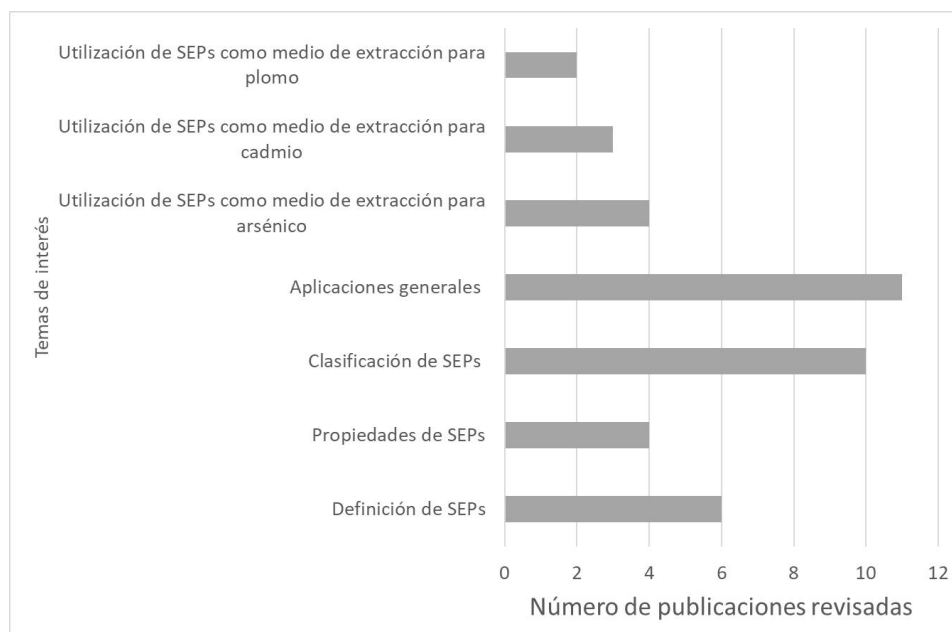


Figura 5. Número de publicaciones revisadas dependiendo del tema de interés.

3.2.Limitaciones

A lo largo de la revisión se localizaron algunas limitaciones respecto al proceso que se siguió para realizar la investigación. Estas limitaciones están relacionadas con los sesgos presentes durante la revisión. Se pudo identificar que la mayoría de los estudios realizados presentaban solo resultados positivos, a excepción de unos pocos. Esto pudo perjudicar en cierto grado a las conclusiones a las que se llegaron, ya que no se tiene un panorama completo de la situación actual del tema. Se pudo identificar también que algunos estudios no podían resultaban difíciles de comprender debido a que no se especificaban algunos de los parámetros utilizados para dicho estudio. Esto dificultó también la presentación de la información más relevante respecto a los SEPs. Otra limitación muy importante que fue identificada era referente a la consistencia de los resultados de algunos estudios, ya que estos llegaban a ser contradictorios respecto a la explicación de las materias primas utilizadas y los métodos de preparación.

Por último, se pudo identificar también una limitación durante la etapa de investigación referente al investigador. Esto debido a que, por sesgos propios de la

naturaleza humana, se pudieron omitir estudios que hubieran podido aportar información relevante para el estudio.

4. CONCLUSIONES

4.1. Resumen de la revisión (Breve reseña a introducción)

Actualmente, el mundo entero está enfrentado una situación preocupante de contaminación ambiental, en gran medida con metales pesados debido al enorme crecimiento de la industria. Es por esto por lo que se hace necesario el desarrollar nuevas tecnologías que sean sostenibles para poder remediar esta situación. Como respuesta a esta necesidad, una de las tecnologías que se han estado desarrollando y ganado relevancia durante los últimos 20 años son los SEPs hidrofóbicos debido a sus posibles aplicaciones, especialmente en el campo de la extracción de moléculas de interés como iones de metales pesados disueltos en agua, donde estudios han mostrado que tienen un alto rendimiento. Además de esto representan ventajas frente a otros solventes ya que son baratos de fabricar, seguros de manejar y sobre todo generan un impacto ambiental significativamente menor. Por este motivo, se hace necesaria una revisión para visibilizar y resaltar las virtudes de los SEPs, y sus posibles aplicaciones para la remediación ambiental.

La búsqueda y recopilación de información referente a los SEPs, su definición, propiedades, clasificación, aplicaciones generales y usos para la remoción de arsénico, cadmio y plomo pudo ser realizada con éxito, brindándole al documento confiabilidad y precisión debido a la utilización del enfoque PRISMA.

El análisis y síntesis de la información recopilada pudo realizarse de manera satisfactoria debido a que se incluyó solo a los estudios que se consideraron como relevantes para la revisión, y que se ajustaron a los objetivos planteados.

A lo largo de toda la revisión se logró presentar la información general referente a los SEPs, de esta manera resaltando sus virtudes y potenciales usos como solvente verde para la extracción de metales pesados como el arsénico, cadmio y plomo.

De manera general se puede decir que se cumplió el objetivo de la revisión, ya que a lo largo de esta se logra presentar de manera precisa y confiable la información más relevante referente a los SEPs, sus características, virtudes y posibles usos para remediación ambiental. Es así que la revisión realizada tiene el potencial de brindar mayor visibilidad a estos solventes, funcionando también como base para futuros estudios.

5. Recomendaciones y trabajo a futuro

Para trabajos a futuro se recomienda el centrar esfuerzos en mejorar sus cualidades como fluido. Esto ya que los SEPs se caracterizan por ser líquidos altamente viscosos y densos, lo que puede generar problemas para futuras implementaciones industriales. También se recomienda el buscar estabilizar el pH de algunas mezclas eutécticas, ya que algunas de estas poseen pH muy altos o bajos, lo que podría suponer limitaciones para futuros diseños industriales.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Meyer-Thurow, G., 1982. The Industrialization of Invention: A Case Study from the German Chemical Industry. *Isis*, 73(3), pp.363-381.
- [2] Basf.com. 2021. [online] Available at:
<https://www.basf.com/rs/documents/BASF_Report_2020.pdf> [Accessed 22 November 2021].
- [3] Pure Earth; Green Cross Switzerland, 2016. World's worst pollution problems- The toxics beneath our feet. Pure Earth and Green Cross Switzerland NY, USA and Zurich, Switzerland. <http://www.worstpolluted.org/2016-report.html>.
- [4] Duffus, J., 2002. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), pp.793-807.
- [5] Briffa, J., Sinagra, E. and Blundell, R., 2020. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), p.e04691.
- [6] Vareda, J., Valente, A. and Durães, L., 2019. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 246, pp.101-118.
- [7] Vardhan, K., Kumar, P. and Panda, R., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, p.111197.
- [8] Fu, Z. and Xi, S., 2019. The effects of heavy metals on human metabolism. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 30(3), pp.167-176.
- [9] Matlock, M., Howerton, B. and Atwood, D., 2002. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, 36(19), pp.4757-4764.

- [10] Teh, C., Budiman, P., Shak, K. and Wu, T., 2016. Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(16), pp.4363-4389.
- [11] Kyzas, G., Bomis, G., Kosheleva, R., Efthimiadou, E., Favvas, E., Kostoglou, M. and Mitropoulos, A., 2019. Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 356, pp.91-97.
- [12] Head, I., 1998. Bioremediation: towards a credible technology. *Microbiology*, 144(3), pp.599-608.
- [13] Fantoni, T., Tolomelli, A. and Cabri, W., 2021. A translation of the twelve principles of green chemistry to guide the development of cross-coupling reactions. *Catalysis Today*.
- [14] Söldner, A., Zach, J. and König, B., 2019. Deep eutectic solvents as extraction media for metal salts and oxides exemplarily shown for phosphates from incinerated sewage sludge ash. *Green Chemistry*, 21(2), pp.321-328.
- [15] Smith, E., Abbott, A. and Ryder, K., 2014. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), pp.11060-11082.
- [16] Dwamena, A., 2019. Recent Advances in Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Extraction. *Separations*, 6(1), p.9.
- [17] Singh, M., Kumar, V., Chaudhary, M. and Singh, P., 2021. A mini review on synthesis, properties and applications of deep eutectic solvents. *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(11), p.100210.
- [18] Tahir, S., Qazi, U., Naseem, Z., Tahir, N., Zahid, M., Javaid, R. and Shahid, I., 2021. Deep eutectic solvents as alternative green solvents for the efficient desulfurization of liquid fuel: A comprehensive review. *Fuel*, 305, p.121502.
- [19] Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S. and Jérôme, F., 2012. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), p.7108.

- [20] Hansen, B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B., Gurkan, B., Maginn, E., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T., Baker, G., Tuckerman, M., Savinell, R. and Sangoro, J., 2020. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, 121(3), pp.1232-1285.
- [21] Durand, E., Lecomte, J. and Villeneuve, P., 2013. Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(4), pp.379-385.
- [22] Li, G. and Row, K., 2019. Utilization of deep eutectic solvents in dispersive liquid-liquid micro-extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 120, p.115651.
- [23] Xiong Chang, X., Mujawar Mubarak, N., Ali Mazari, S., Sattar Jatoy, A., Ahmad, A., Khalid, M., Walvekar, R., Abdullah, E., Karri, R., Siddiqui, M. and Nizamuddin, S., 2021. A review on the properties and applications of chitosan, cellulose and deep eutectic solvent in green chemistry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 104, pp.362-380.
- [24] Shafie, M., Yusof, R. and Gan, C., 2019. Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (DES) and characterization of their physicochemical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 288, p.111081.
- [25] Kohli, R., 2019. Applications of Ionic Liquids in Removal of Surface Contaminants. *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*, pp.619-680.
- [26] Makoś, P., Słupek, E. and Gębicki, J., 2020. Hydrophobic deep eutectic solvents in microextraction techniques—A review. *Microchemical Journal*, 152, p.104384.

- [27] Socas-Rodríguez, B., Torres-Cornejo, M., Álvarez-Rivera, G. and Mendiola, J., 2021. Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Bioactive Compounds from Natural Sources and Agricultural By-Products. *Applied Sciences*, 11(11), p.4897.
- [28] Stott, P., 1998. Transdermal delivery from eutectic systems: enhanced permeation of a model drug, ibuprofen. *Journal of Controlled Release*, 50(1-3), pp.297-308.
- [29] Gurkan, B., Squire, H. and Pentzer, E., 2019. Metal-Free Deep Eutectic Solvents: Preparation, Physical Properties, and Significance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(24), pp.7956-7964.
- [30] Shishov, A., Bulatov, A., Locatelli, M., Carradori, S. and Andruch, V., 2017. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchemical Journal*, 135, pp.33-38.
- [31] Hu, S., Zhang, Z., Zhou, Y., Han, B., Fan, H., Li, W., Song, J. and Xie, Y., 2008. Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials. *Green Chemistry*, 10(12), p.1280.
- [32] Morrison, H., Sun, C. and Neervannan, S., 2009. Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *International Journal of Pharmaceutics*, 378(1-2), pp.136-139.
- [33] van Osch, D., Zubeir, L., van den Bruinhorst, A., Rocha, M. and Kroon, M., 2015. Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants. *Green Chemistry*, 17(9), pp.4518-4521.
- [34] Ji, Y., Zhao, M., Li, A. and Zhao, L., 2021. Hydrophobic deep eutectic solvent-based ultrasonic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of trace cadmium and arsenic in wine samples. *Microchemical Journal*, 164, p.105974.

- [35] Amphlett, J. and Choi, S., 2021. The effect of increasing water content on transition metal speciation in deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 332, p.115845.
- [36] Clarke, C., Tu, W., Levers, O., Bröhl, A. and Hallett, J., 2018. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews*, 118(2), pp.747-800.
- [37] Hayyan, M., Hashim, M., Hayyan, A., Al-Saadi, M., AlNashef, I., Mirghani, M. and Saheed, O., 2013. Are deep eutectic solvents benign or toxic?. *Chemosphere*, 90(7), pp.2193-2195.
- [38] Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68(1), pp.167-182.
- [39] Rebelo, F. and Caldas, E., 2021. Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants.
- [40] Who.int. 2021. Arsenic. [online] Available at: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic#:~:text=Contaminated%20water%20used%20for%20drinking,with%20cardiovascular%20disease%20and%20diabetes.>> [Accessed 25 November 2021].
- [41] Shankar, S., Shanker, U. and Shikha, 2014. Arsenic Contamination of Groundwater: A Review of Sources, Prevalence, Health Risks, and Strategies for Mitigation. *The Scientific World Journal*, 2014, pp.1-18.
- [42] Rajput, M., Konwar, M. and Sarma, D., 2021. Hydrophobic natural deep eutectic solvent THY-DA as sole extracting agent for arsenic (III) removal from aqueous solutions. *Environmental Technology & Innovation*, 24, p.102017.
- [43] Shirani, M., Habibollahi, S. and Akbari, A., 2019. Centrifuge-less deep eutectic solvent based magnetic nanofluid-linked air-agitated liquid–liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and arsenic in food samples and non-alcoholic beverages. *Food Chemistry*, 281, pp.304-311.

- [44] Almeida, J., Craveiro, R., Faria, P., Silva, A., Mateus, E., Barreiros, S., Paiva, A. and Ribeiro, A., 2020. Electrodialytic removal of tungsten and arsenic from secondary mine resources — Deep eutectic solvents enhancement. *Science of The Total Environment*, 710, p.136364.
- [45] RoyChowdhury, A., Datta, R. and Sarkar, D., 2021. Heavy Metal Pollution and Remediation.
- [46] Tchounwou, P., Yedjou, C., Patlolla, A. and Sutton, D., 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Experientia Supplementum*, pp.133-164.
- [47] Schutte, R., Nawrot, T., Richart, T., Thijs, L., Vanderschueren, D., Kuznetsova, T., Van Hecke, E., Roels, H. and Staessen, J., 2008. Bone Resorption and Environmental Exposure to Cadmium in Women: A Population Study. *Environmental Health Perspectives*, 116(6), pp.777-783.
- [48] Huang, Y., Feng, F., Chen, Z., Wu, T. and Wang, Z., 2021. Green and efficient removal of cadmium from rice flour using natural deep eutectic solvents.
- [49] Ezoddin, M., Lamei, N., Siami, F., Abdi, K. and Karimi, M., 2018. Deep Eutectic Solvent Based Air Assisted Ligandless Emulsification Liquid–Liquid Microextraction for Preconcentration of Some Heavy Metals in Biological and Environmental Samples. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101(6), pp.814-819.
- [50] Who.int. 2021. Lead poisoning. [online] Available at: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>> [Accessed 27 November 2021].
- [51] Mukhopadhyay, S., Mukherjee, S., Adnan, N., Hayyan, A., Hayyan, M., Hashim, M. and Sen Gupta, B., 2021. Ammonium-based deep eutectic solvents as novel soil washing agent for lead removal.
- [52] Snyder, H., 2019. Literature review as a research methodology: An overview and guidelines. *Journal of Business Research*, 104, pp.333-339.

- [53] Prisma-statement.org. 2021. PRISMA. [online] Available at: <<http://www.prisma-statement.org/>> [Accessed 27 November 2021].
- [54] Abbott, A., Capper, G., Davies, D., Munro, H., Rasheed, R. and Tambyrajah, V., 2001. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications*, (19), pp.2010-2011.
- [55] Abbott, A., Capper, G., Davies, D. and Rasheed, R., 2004. Ionic Liquids Based upon Metal Halide/Substituted Quaternary Ammonium Salt Mixtures. *Inorganic Chemistry*, 43(11), pp.3447-3452.
- [56] Yang, J., Tian, P., He, L. and Xu, W., 2003. Studies on room temperature ionic liquid InCl₃-EMIC. *Fluid Phase Equilibria*, 204(2), pp.295-302.
- [57] Abbott, A., Capper, G., Davies, D. and Rasheed, R., 2004. Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts. *Chemistry - A European Journal*, 10(15), pp.3769-3774.
- [58] Abbott, A., Capper, G., Davies, D., Rasheed, R. and Tambyrajah, V., 2002. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b210714g/>. *Chemical Communications*, (1), pp.70-71.
- [59] Abbott, A., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. and Rasheed, R., 2004. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), pp.9142-9147.
- [60] Abbott, A., Capper, G., Swain, B. and Wheeler, D., 2005. Electropolishing of stainless steel in an ionic liquid. *Transactions of the IMF*, 83(1), pp.51-53.

7. METODOLOGÍA

El presente documento fue realizado mediante el uso de la metodología de una revisión sistemática redactada por Snyder [52], en la cual especifica cuáles son las fases para cumplir para realizar este tipo de documentos (ver Tabla 1). Para la realización de este documento se utilizó el enfoque PRISMA por sus siglas en inglés (Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses). Esta herramienta resulta ser básicamente un conjunto de elementos basados evidencia para el reporte de revisiones sistemáticas, que tiene por objetivo el ayudar a reportar revisiones sistemáticas con precisión y de manera fiable y brindar reproducibilidad al documento presentado [53].

Tabla 3. Descripción de la metodología utilizada para la revisión

Fase	Descripción	Descripción del protocolo	Enfoque
1	Diseño de la revisión	Formulación del problema	PRISMA
2	Conducción de la revisión	Localización y selección de los estudios	
		Evaluación de la calidad de los estudios	
3	Análisis de la información	Extracción de datos Análisis	
4	Redacción de la revisión	Presentación de resultados	

Fuente: [52], [53]

7.1.Fase 1: Diseño de la revisión

Para poder ejecutar la fase 1 de revisión se designaron algunas actividades principales que se debían cumplir [52]. Estas fueron:

- Formulación del problema
- Elección del tema
- Definición de alcance y enfoque

- Definición de términos o frases a utilizar en la búsqueda
- Definición criterios de inclusión y exclusión
- Generación de esquema simple y detallado (basado en Checklist

PRISMA)

Para escoger la formulación del problema y elección del tema a tratar se realizó la pregunta: ¿Existe realmente la necesidad de una revisión de la literatura en esta área? [52]. El tema fue acerca del desarrollo de nuevas tecnologías para remediación ambiental, en este caso con la utilización de solventes eutécticos profundos como medio de extracción de metales pesados, y para este caso se determinó que si existe la necesidad de una revisión referente a este tema. Para definir el tipo de revisión que se debería ejecutar respecto al tema, se planteó que el objetivo general de esta sería el visibilizar el tema escogido, enfocado en investigar y sintetizar evidencia.

En esta fase también se definió las bases de datos en las que se ejecutaría la investigación del tema, y las palabras clave que se utilizarían para la búsqueda. Las bases de datos empleadas para la investigación fueron Science Direct y ACS Publications.

Las palabras clave empleadas para la búsqueda en la base de datos fueron: “deep eutectic solvents AND arsenic removal AND cadmium removal AND lead removal AND NOT simulation AND heavy metal removal”. Como principales criterios de inclusión y exclusión se planteó la utilización de estudios que se ajustaran con el tipo de documento de artículo de investigación y revisión.

7.2.Fase 2: Conducción de la revisión

Para esta fase se plantearon una serie de actividades a realizar, las cuales fueron:

- Selección de la muestra real: revisión por etapas
- Documentación del proceso de inclusión y exclusión

- Revisión de la literatura

Para esta fase se utilizó un esquema en el cual se fueron registrando los estudios que fueron incluidos y excluidos para esta revisión, el cual es igualmente una herramienta proporcionada por el enfoque PRISMA.

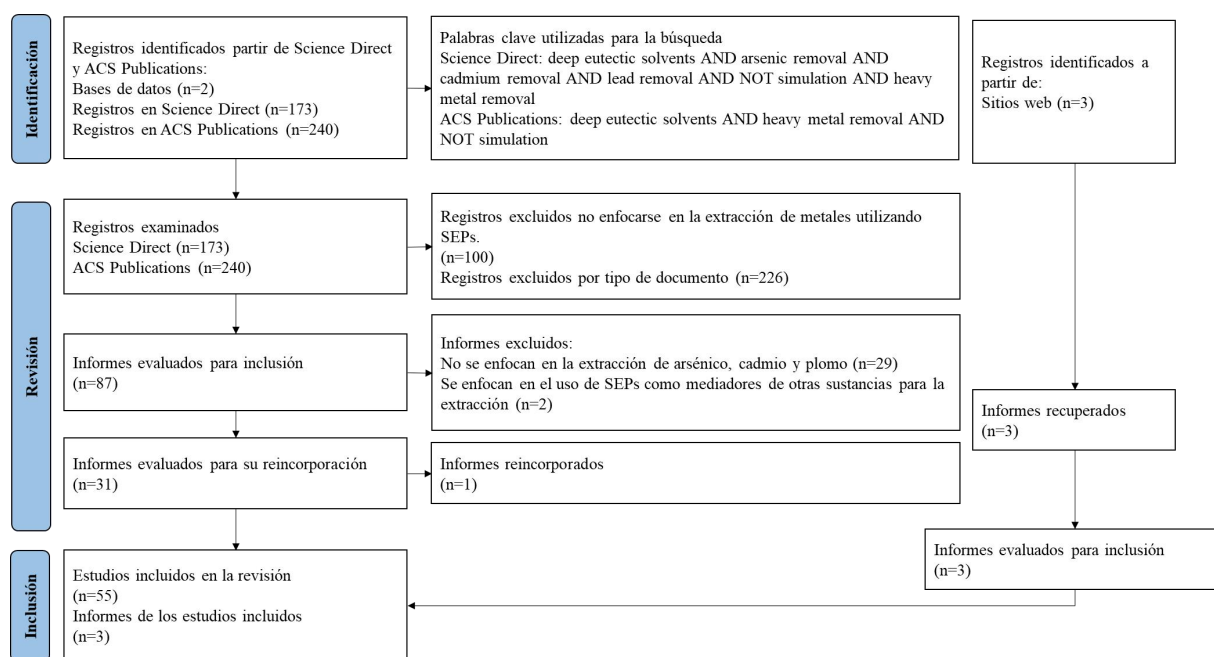


Figura 6. Esquema PRISMA para el registro de los estudios utilizados.

Durante este proceso se ejecutó una búsqueda en las bases de datos mencionadas anteriormente, y se realizó la revisión de los estudios por etapas, esto quiere decir que para una selección previa se leyó el resumen de cada uno de ellos para determinar cuáles de ellos se ajustaban al enfoque del documento. Una vez escogidos los estudios que iban a ser incluidos en la revisión, se leyeron de manera más detallada para evaluar la relevancia de la información respecto al objetivo de la revisión.

7.3.Fase 3: Análisis de la información

La tercera fase del desarrollo de la revisión fue el ejecutar el análisis. Para esta fase se definieron igualmente algunas actividades principales a realizar:

- Extracción de la información relevante para el estudio
- Documentación del proceso de inclusión y exclusión
- Análisis de la información relevante extraída

Este análisis fue realizado en función del enfoque con el cual se hace el documento. Para este caso el enfoque era el de visibilizar que son los DES, sus características, virtudes y aplicaciones en la remoción de plomo, arsénico y cadmio. Por esto, se revisó a profundidad artículos en los cuales se detallaba información como la definición, propiedades, aplicaciones generales y las aplicaciones en extracción, se los analizó y se extrajo la información relevante para el tema. Para esta fase se aseguró que la información obtenida respondiera a la pregunta de investigación seleccionada en la primera fase.

7.4.Fase 4: Redacción de la revisión

La cuarta y última fase de la revisión consiste en escribir el documento de revisión. Para esta fase se planean algunas actividades a realizar, las cuales fueron:

- Comunicar de manera clara la motivación de la revisión
- Describir de manera transparente el proceso de diseño, recolección de la literatura, análisis y síntesis.
- Presentación de los resultados

Para esta fase se utilizó el esquema detallado que fue generado con anterioridad en la fase 1, y se añadieron algunas fuentes según fue siendo necesario para poder reportar la información de manera más precisa y contextualizar acerca del problema que se plantea.

8. TERMINOLOGÍA

- Agente quelante: Es una sustancia secuestrante que forma complejos con iones de metales pesados.
- Biodegradabilidad: Capacidad de un material para ser degradado por acción biológica.

- Biocompatibilidad: Capacidad de un material para responder adecuadamente ante con un medio biológico.
- SEPs: abreviatura para Solventes Eutécticos Profundos.
- Punto eutéctico: Es la máxima temperatura a la que puede producirse la mayor cristalización del solvente y soluto.
- AEH: Aceptor de enlaces de hidrógeno.
- DEH: Donador de enlaces de hidrógeno.
- NADES: Natural Deep Eutectic Solvents por sus siglas en inglés (Solventes eutécticos profundos naturales).

ANEXO A: CLASIFICACIÓN DE SEPS.

Tabla 4. Clasificaciones generales de SEPs en función de las materias primas que los componen.

Tipo	Composición	Fórmula general	Términos (principalmente usados)
I	SCA + haluro metálico deshidratado	$Cat^+ X^-_z MCl_x$	M=Zn, Sn, Fe, Ga, In
II	SCA + Haluro metálico hidratado	$Cat^+ X^-_z MCl_x \cdot y H_2O$	M=Cr, Co, Cu, Ni, Fe
III	SCA + DEH	$Cat^+ X^-_z RZ$	Z=CONH ₂ , COOH, OH
IV	Hidrato de cloruro metálico + DEH	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x-1}$	M= Al, Zn ; Z=CONH ₂ , OH

Fuente: [15], [50], [51], [52], [53], [54], [55], [56]