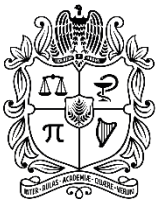


UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis y estudio reológico de solventes eutécticos profundos base cafeína comercial y cafeína obtenida a partir de residuos del proceso de beneficio del café

Manuel Felipe Torres Perdomo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2025

Síntesis y estudio reológico de solventes eutécticos profundos base cafeína comercial y cafeína obtenida a partir de residuos del proceso de beneficio del café

Manuel Felipe Torres Perdomo

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en ingeniería de materiales y procesos

Director (a):

D. Sc. Luz Marina Ocampo Carmona

Codirector (a):

D. Sc. Química Yazmin Yaneth Agámez Pertuz

Línea de Investigación:

Materiales para energía y ambiente

Grupo de Investigación:

Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Ciudad, Colombia

2025

Camina compañero sin descanso,
Por la arena,
Por el río,
Sobre rosas
O carbones encendidos,
Corre o gatea,
No importa,
¡Anda!
Salta a la roca o al vacío,
Pero no te detengas,
Que te calcina el fuego
O te congela el frío.

Poema: “Camina”.
Reinaldo Perdomo Alvira.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi familia, quienes con su amor incondicional y su confianza me recordaron que incluso los días más largos tienen una luz al final. Gracias por creer en mí, por escuchar y apoyar mis ideas, y por recordarme que los sueños son más alcanzables cuando se caminan en conjunto.

A mi novia, gracias por ser presencia constante en cada etapa. Tu paciencia, tu apoyo y tu fe en mí me recordaron que detrás de cada meta cumplida siempre hay un motor emocional más fuerte que la disciplina: el amor. A mis compañeros y amigos de camino que, entre cafés, cervezas, conversaciones interminables y risas, hicieron de este recorrido algo menos solitario y mucho más humano. La ciencia también se construye de la complicidad de quienes nos entienden sin necesidad de muchas palabras.

A mis directores y profesores, quienes no solo compartieron su conocimiento, sino que también sembraron en mí la curiosidad y la disciplina necesarias para transformar una idea en un proyecto académico. Sus consejos, críticas constructivas y enseñanzas quedarán como un faro en mi vida profesional y personal.

Un reconocimiento especial al proyecto de alianzas, al grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales y al Laboratorio de Investigación de Carbones y Energía (LICE). Sus recursos, espacios y acompañamiento fueron pilares fundamentales para que esta investigación se consolidara.

Finalmente, agradezco a la vida (y quizás también al azar) por las oportunidades que me trajo hasta aquí, por las puertas que se abrieron y por las personas que puso en mi camino.

Resumen

Síntesis y estudio reológico de solventes eutécticos profundos base cafeína comercial y cafeína obtenida a partir de residuos del proceso de beneficio del café

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron solventes eutécticos profundos (DES) utilizando clorhidrato de cafeína (CafCl) obtenido tanto de fuentes comerciales como de residuos del beneficio del café. Se formularon sistemas binarios con tres haluros metálicos ($FeCl_3$, $ZnCl_2$ y $CuCl_2$) como aceptores de enlaces de hidrógeno (HBA) y tres compuestos polihidroxilados (etilenglicol (ETG), glicerol (GLI) y polietilenglicol (PEG)) como donadores (HBD), en diferentes relaciones molares. Se evaluaron propiedades como viscosidad, densidad y temperatura de transición vítrea (T_g), encontrándose que el HBD ejerce la mayor influencia: viscosidad y densidad en el orden PEG<ETG<GLI, y T_g en el orden ETG<GLI<PEG. El sistema ETG:$ZnCl_2$ (1:2) fue identificado como óptimo por su baja viscosidad (150 cP a 60 °C), densidad (1,65 g/mL a 25 °C) y capacidad para incorporar CafCl a temperatura ambiente (hasta 0,32 molar). En los sistemas ternarios, el incremento en la proporción molar de CafCl de 0,05 a 0,25 elevó la viscosidad de 9600 a 28000 cP (25 °C), mientras la densidad disminuyó linealmente de 1,6196 a 1,5803 g/mL. La comparación entre DES elaborados con cafeína comercial y extraída reveló diferencias menores al 10 % en todas las propiedades, validando los residuos como materia prima viable. Estos hallazgos constituyen un aporte al diseño de solventes sostenibles y promueven la valorización de residuos bajo un enfoque de economía circular.

Palabras clave: Solventes eutécticos profundos, Cafeína, Residuos agroindustriales, Propiedades fisicoquímicas, Economía circular, Sustentabilidad.

Abstract

Synthesis and Rheological Study of Deep Eutectic Solvents Based on Commercial Caffeine and Caffeine Recovered from Coffee Processing Waste

In this work, deep eutectic solvents (DES) were synthesized and characterized using caffeine hydrochloride (CafCl) obtained from both commercial sources and agro-industrial residues from coffee processing. Binary systems were formulated with three metal halides ($FeCl_3$, $ZnCl_2$, and $CuCl_2$) as hydrogen bond acceptors (HBAs) and three polyhydroxylated compounds (ethylene glycol (ETG), glycerol (GLI), and polyethylene glycol (PEG)) as hydrogen bond donors (HBDs), at different molar ratios. Viscosity, density, and glass transition temperature (T_g) were evaluated, showing that the HBD plays the most significant role: viscosity and density followed the order PEG<ETG<GLI, while T_g varied as ETG<GLI<PEG. The ETG:$ZnCl_2$ (1:2) system was identified as optimal due to its low viscosity (150 cP at 60 °C), density (1,65 g/mL at 25 °C), and ability to incorporate CafCl at room temperature (up to 0,32 molar). In ternary systems, increasing CafCl content raised viscosity from 9600 to 28000 cP (25 °C), while density decreased linearly from 1,6196 to 1,5803 g/mL. Comparisons between DES prepared with commercial and residue-derived caffeine showed differences below 10 % in all physicochemical properties, confirming the feasibility of using residues as raw material. These findings contribute to the development of sustainable solvents and highlight residue valorization within a circular economy framework.

Keywords: Deep eutectic solvents, Caffeine, Agro-industrial residues, Physicochemical properties, Circular economy, Sustainability).

Contenido

Pág.

Resumen ..... **VII**

Abstract ..... **VIII**

Lista de figuras ..... **XI**

Lista de tablas ..... **XIV**

Lista de Símbolos y abreviaturas ..... **XV**

Introducción **17**

1. Marco teórico **19**
1.1 Café: proceso de beneficio e industrialización 19
1.2 Valorización de residuos 21
1.3 Cafeína 22
1.3.1 Métodos de extracción de cafeína 24
1.4 Solventes eutécticos profundos (DES) 27
1.5 Propiedades fisicoquímicas de los DES 30
1.5.1 Comportamiento de fase 30
1.5.2 Viscosidad 31
1.5.3 Densidad 33
1.5.4 Polaridad 34
1.6 Desulfuración de combustibles 36
1.6.1 Métodos de desulfuración convencionales 38
1.6.2 Métodos de desulfuración alternativos 39

2. Estado del arte **42**
2.1 Uso de DES en la desulfuración de combustibles 42
2.2 Influencia de la composición del DES en la eficiencia de extracción de compuestos azufrados 44
2.2.1 Impacto del HBA en la desulfuración 44
2.2.2 Impacto del HBD en la extracción de azufre 46
2.3 Solventes basados en cafeína 48

3. Materiales y metodología **51**
3.1 Desarrollo de DES base cafeína comercial 52
3.1.1 Síntesis y caracterización de $CafCl_{com}$ 52
3.1.2 Exploración de mezclas eutécticas 53

3.1.3 Síntesis de DES_{com} y medición de propiedades 54
3.1.4 Selección del DES para ser replicado con cafeína extraída 57
3.2 Desarrollo de DES base cafeína extraída de residuos 57
3.2.1 Extracción de cafeína 57
3.2.2 Síntesis y caracterización de $CafCl_{ext}$ 58
3.2.3 Síntesis de DES_{ext} y medición de propiedades 58
3.3 Caracterizaciones 59

4. Resultados y discusión 61
4.1 Desarrollo de DES base cafeína comercial 61
4.1.1 Síntesis y caracterización de $CafCl_{com}$ 61
4.1.2 Exploración de mezclas eutécticas 64
4.1.3 Síntesis de DEScom y medición de propiedades 68
4.1.3.1 Efecto del HBA y HBD en las propiedades 68
4.1.3.2 Efecto de la relación molar HBA:HBD 78
4.1.3.3 Efecto de la incorporación de $CafCl_{com}$ al sistema 84
4.2 Desarrollo de DES base cafeína extraída de residuos 87
4.2.1 Extracción de cafeína 87
4.2.2 Síntesis y caracterización de $CafCl_{ext}$ 90
4.2.2.1 Síntesis de CafCl con cafeína extraída mediante SFE 90
4.2.2.2 Síntesis de CafCl con cafeína extraída mediante solventes tradicionales 91
4.2.3 Síntesis de DESext y medición de propiedades 95
4.3 Caracterizaciones 98
4.3.1 Análisis químico 98
4.3.2 Descomposición térmica 101
4.3.3 Análisis calorimétrico 102

5. Conclusiones 105

6. Sugerencias para trabajos futuros 107

7. Referencias bibliográficas 109

8. Anexos 122
8.1 Anexo 1 122

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Estructura del fruto del café. 20

Figura 1-2: Estructura de la cafeína. 23

Figura 1-3: Diagrama de fases de la mezcla NaCl + H_2O a 1 atm. 27

Figura 1-4: Compuestos empleados comúnmente como HBD. 29

Figura 1-5: Compuestos azufrados presentes en el petróleo crudo. 37

Figura 1-6: Límite de azufre en A) diésel y B) gasolina en el año 2023. 38

Figura 2-1: Tendencia de investigaciones y revisiones sobre DES aplicados a la desulfuración de combustibles. 44

Figura 3-1: Metodología. 51

Figura 3-2: Reacciones involucradas en la síntesis de CafCl. 53

Figura 3-3: Montaje para medición de T_g. 55

Figura 4-1: Montaje empleado y el producto de la síntesis de CafCl. 61

Figura 4-2: Análisis FTIR de $CafCl_{com}$ frente a espectros reportados en la literatura. 62

Figura 4-3: Análisis termogravimétrico acoplado a DSC del $CafCl_{com}$. 63

Figura 4-4: Producto de la reacción de la urea con $FeCl_3$. 66

Figura 4-5: Cantidad de clorhidrato de cafeína incorporado en cada DES binario. .67

Figura 4-6: Fotos de los DES seleccionados para el estudio de propiedades. 69

Figura 4-7: Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de diferentes sistemas binarios estudiados. 70

Figura 4-8: Ajuste de los modelos Arrhenius y VFT a los datos de viscosidad obtenidos. 72

Figura 4-9: Densidad de los sistemas binarios estudiados a 25 °C. 74

Figura 4-10: Temperatura de transición vítrea de los sistemas binarios estudiados. 75

Figura 4-11: Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico del sistema binario $ZnCl_2$:ETG en función de la relación molar. 79

Figura 4-12: Ajuste de modelos de Arrhenius y VFT para diferentes relaciones molares del sistema binario $ZnCl_2$:ETG. 80
Figura 4-13: Densidad del sistema binario $ZnCl_2$:ETG a diferentes relaciones molares. 81
Figura 4-14: Temperatura de transición vítrea del sistema binario $ZnCl_2$:ETG a diferentes relaciones molares. 82
Figura 4-15: Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG en función de la relación molar de $CafCl_{com}$. 84
Figura 4-16: Ajuste de modelos de Arrhenius (izquierda) y VFT (derecha) para diferentes relaciones molares del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG. 85
Figura 4-17: Densidad del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG a diferentes relaciones molares de $CafCl_{com}$. 86
Figura 4-18: Extracto de cascarilla de café a) sin purificación, b) luego de la decantación y secado c) Extracto recibido de la sede La Paz. 88
Figura 4-19: Resonancia magnética nuclear de los extractos de cafeína obtenidos mediante SFE y obtenidos en la sede La Paz. 89
Figura 4-20: Seguimiento de la síntesis de $CafCl_{ext}$ mediante SFE a) antes de la reacción, b) durante la reacción, c) finalizada la reacción y d) producto seco de la síntesis. 91
Figura 4-21: Seguimiento de la síntesis de $CafCl_{ext}$ en La Paz a) antes de la reacción, b) durante la reacción, c) finalizada la reacción y d) producto de la síntesis seco. 92
Figura 4-22: Espectroscopía infrarroja del $CafCl_{ext}$. 93
Figura 4-23: Espectros de ^{1}H-RMN de extracto de cafeína (Caf_{ext}) y del clorhidrato de cafeína ($CafCl_{ext}$). 94
Figura 4-24: Resultados de la mezcla de $CafCl_{ext}$ obtenido a partir de extractos de cafeína por los métodos SFE y convencional en relación 0,05 con el sistema binario $ZnCl_2$:ETG. 95
Figura 4-25: Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de los DES derivados de cafeína comercial y extraída de residuos. 96
Figura 4-26: Comparación de la densidad de sistemas DES formulados con clorhidrato de cafeína comercial y extraída a distintas relaciones molares. 97
Figura 4-27: Espectros ^{1}H-RMN) en D_2O de los sistemas binario $ZnCl_2$:ETG (1:2), clorhidrato de cafeína ($CafCl_{com}$) y sistema ternario DES_{com} (0,1CafCl:1$ZnCl_2$:2ETG). 99

Figura 4-28: Pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura para Caf_{ext}, el $CafCl_{ext}$ y los sistemas eutécticos profundos (DES_{com} y DES_{ext}).....101
Figura 4-29. Comparación de los termogramas DSC de los DES a base de cafeína comercial y extraída 103

Lista de tablas

Pág.

Tabla 3.1: Mezclas eutécticas probadas. 53

Tabla 3.2: Datos de viscosidad, densidad y T_g de DES basados en ETG, GLI y PEG. 56

Tabla 4.1: Resultados de las mezclas eutécticas. 65

Tabla 4.2: Parámetros de ajuste de los modelos Arrhenius y VFT. 72

Tabla 4.3: Parámetros de ajuste de los modelos de Arrhenius y VFT para diferentes relaciones molares del sistema binario $ZnCl_2$:ETG. 80

Tabla 4.4: Parámetros de ajuste de los modelos de Arrhenius y VFT para diferentes relaciones molares del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG. 85

Tabla 4.5: Prueba de solubilidad del clorhidrato de cafeína ($CafCl_{com}$) y sistema ternario DES_{com} a 25°C. 98

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
T_g	Temperatura de transición vítrea	°C	Sección 1.3.1
E_a	Energía de activación	J/mol	Sección 1.3.2
A	Parámetro ajustable del modelo Arrhenius	mPa·s	Ecuación 1
R	Constante de los gases ideales	J/mol-K	Ecuación 1
B	Parámetro ajustable del modelo VFT	K	Ecuación 2
A’	Parámetro ajustable del modelo VFT	mPa·s	Ecuación 2

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
η	Viscosidad dinámica	mPa·s	Sección 1.3.2

Subíndices

Subíndice	**Término**
com	Comercial
ext	Extraída de residuos

Abreviaturas

Abreviatura	Término
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
DES	Solvente eutéctico profundo
HBD	Donante de enlaces de hidrógeno
HBA	Aceptor de enlaces de hidrógeno
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
VFT	modelo de Vogel-Fulcher-Tammann
HDS	Hidrodesulfuración

Abreviatura	Término
BDS	Biodesulfuración
ADS	Desulfuración adsortiva
ODS	Desulfuración oxidativa
EDS	Desulfuración extractiva
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
^{1}H RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protones
ETG	Etilenglicol
GLI	Glicerol
PEG	Polietilenglicol
CafCl	Clorhidrato de cafeína
ChCl	Cloruro de colina
TF	Tiofeno
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
2,4-DMDBT	2,4-dimetil-dibenzotiofeno

Introducción

Los solventes son esenciales en operaciones de transferencia de masa y calor, lo que explica su amplio uso en la mayoría de los procesos industriales. Sin embargo, muchos de ellos corresponden a compuestos orgánicos volátiles (COVs), los cuales representan un riesgo ambiental y sanitario. En la atmósfera, los COVs participan en reacciones fotoquímicas que contribuyen a la formación de ozono troposférico y smog, fenómenos asociados con la degradación de la calidad del aire. Adicionalmente, los COVs son altamente inflamables y pueden generar efectos adversos para la salud, como irritación ocular, cefaleas, reacciones alérgicas en la piel e, incluso, algunos han sido clasificados como cancerígenos. Por estas razones, se han establecido legislaciones y medidas de control que limitan su uso [1].

En este contexto, la química verde, ha surgido como un enfoque clave para reducir o incluso eliminar por completo el uso de solventes en los procesos químicos, o bien, reemplazar aquellos solventes peligrosos por otros más benignos desde el punto de vista ambiental. Como respuesta a esta necesidad, se desarrollaron los solventes eutécticos profundos (DES, por sus siglas en inglés). El primer estudio formal sobre DES fue publicado en 2003 por Andrew P. Abbott y su equipo [2], quienes describieron la formación de estos solventes a partir de mezclas de sales de cloruro de colina (ChCl) con diversos compuestos, como la urea. En este estudio se propusieron los DES como alternativas sostenibles y económicas a los líquidos iónicos y a los solventes orgánicos convencionales. Desde entonces, estos solventes han captado gran interés en diversas aplicaciones, incluyendo catálisis, extracción de compuestos bioactivos y metalurgia, entre otras.

La presente tesis se enmarca en la continuación del proyecto “Desarrollo de líquidos iónicos a base de cafeína para la desulfuración de combustibles” (Hermes 54126), en el cual se sintetizó clorhidrato de cafeína a partir de cafeína comercial con el objetivo de formular un DES junto con etilenglicol y cloruro de zinc, alcanzando eficiencias de

extracción de azufre superiores al 20 %. En este nuevo trabajo, vinculado al proyecto “Aprovechamiento de residuos del café en el desarrollo de líquidos iónicos base cafeína para la desulfuración de combustibles” (Hermes 57586), se amplía el estudio hacia la formulación de nuevos DES compatibles con el clorhidrato de cafeína y se evalúan sus propiedades fisicoquímicas. Se desarrolló un estudio reológico completo, acompañado de mediciones de densidad, puntos de fusión y de ebullición, con el fin de seleccionar un sistema adecuado para incorporar cafeína extraída de residuos de café. Finalmente, se compararon las propiedades de los DES sintetizados a partir de cafeína comercial y de residuos, con el propósito de validar la viabilidad de esta última como materia prima y así reducir costos de síntesis y favorecer aplicaciones industriales.

Esta tesis se estructura de la siguiente manera: en el Capítulo 1 se desarrolla el marco teórico, que incluye una descripción del proceso de beneficio e industrialización del café, la valorización de sus residuos y los métodos de extracción de cafeína, seguido de una revisión sobre los DES, sus propiedades fisicoquímicas y su aplicación en la desulfuración de combustibles. En el Capítulo 2 se presenta el estado del arte, con énfasis en el uso de DES para la desulfuración, la influencia de su composición en la eficiencia de extracción de compuestos azufrados y los avances en el diseño de sistemas basados en cafeína. El Capítulo 3 describe en detalle la metodología experimental, dividida en dos etapas: la primera, enfocada en la síntesis y caracterización de CafCl y DES a partir de cafeína comercial; y la segunda, en la extracción de cafeína desde residuos de café, su transformación en CafCl y la formulación de nuevos DES, complementados con caracterizaciones estructurales y térmicas. En el Capítulo 4 se presentan los resultados y su discusión, mientras que en el Capítulo 5 se exponen las conclusiones principales. Finalmente, en el Capítulo 6 se sugieren perspectivas para trabajos futuros.

En conjunto, este trabajo representa un aporte significativo en la búsqueda de solventes sostenibles y su aplicación en la desulfuración de combustibles, además de proponer una estrategia de valorización de residuos dentro de un enfoque de economía circular.

1. Marco teórico

El presente capítulo expone los fundamentos científicos y tecnológicos que sustentan este estudio. Se abordan aspectos clave sobre el café en Colombia, con énfasis en sus componentes bioactivos y, en particular, en la cafeína, una molécula de gran interés industrial. Asimismo, se describen las principales técnicas de extracción de cafeína, destacando los avances en métodos sostenibles.

Posteriormente, se introduce el concepto de solventes eutécticos profundos, su creciente relevancia en procesos de extracción y sus propiedades fisicoquímicas fundamentales, como viscosidad, densidad, polaridad y puntos de fusión y ebullición, que influyen en su desempeño como medios de extracción eficientes.

Finalmente, se hablará de los procesos de desulfuración utilizados, haciendo especial énfasis en el potencial de los DES como agentes desulfurantes innovadores.

1.1 Café: proceso de beneficio e industrialización

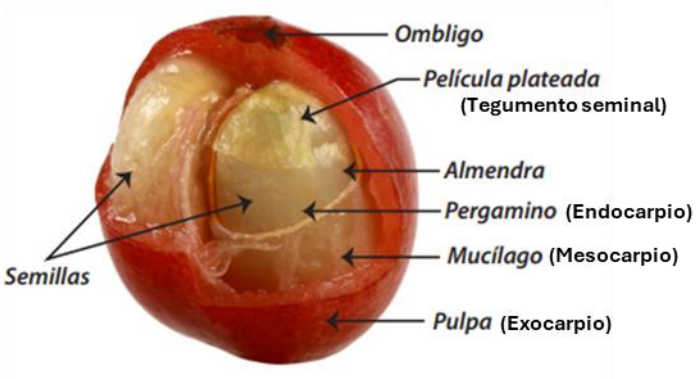
El café es considerado el segundo producto más comercializado en el mundo después del petróleo, con una producción total de 167,07 millones de sacos en el año cafetero 2022/23 [3]. En América Latina, Colombia ocupa el segundo lugar en producción después de Brasil, alcanzando en 2024 un total de 12,75 millones de sacos de 60 kg, lo que representa un crecimiento del 20 % respecto al periodo anterior. En el mercado internacional, para el periodo octubre 2023 – septiembre 2024, se registró un incremento del 15 % en las exportaciones y una reducción del 54 % en las importaciones [4].

Dada la relevancia económica y el volumen de producción del café a nivel mundial y nacional, resulta fundamental comprender las características morfológicas y composicionales del fruto. La pulpa madura de la cereza del café (ver **Figura 1-1**) está formada por [5]:

- **Exocarpio (epidermis)**: capa externa de color rojo o amarillo en la madurez, que representa aproximadamente el **43,2 %** del fruto en base húmeda.
- **Mesocarpio**: capa intermedia de tejido esponjoso, de alrededor de 5 mm de espesor, rica en azúcares y mucílagos, con un peso equivalente al **11,8 %** del fruto en base húmeda.
- **Endocarpio**: membrana interna dura y frágil, de color amarillo pálido, conocida como “pergamino”, que representa cerca del **6,1 %** del fruto en base húmeda.
- **Película plateada (tegumento seminal)**: membrana muy fina y adherida directamente al grano o albumen, con una proporción de aproximadamente **0,2 %** en base húmeda.

Este conocimiento estructural es clave para el aprovechamiento integral del café, ya que cada fracción del fruto puede ser objeto de procesos de valorización, contribuyendo a la sostenibilidad de la cadena productiva.

Figura 1-1: Estructura del fruto del café.



Fuente: Identificación y clasificación de frutos de café en tiempo real, a través de la medición de color [6].

El fruto de café, al alcanzar su madurez y ser recolectado, es un producto perecedero que debe ser procesado rápidamente para convertirlo en café pergamino seco. Para garantizar su calidad, la humedad debe mantenerse entre el 10 % y el 12 % en base húmeda [7]. Este proceso de transformación se conoce como beneficio y comprende 3 etapas principales: el despulpado, el desmucilaginado y el secado. Finalmente, en el proceso de industrialización el café pergamino es tostado a temperaturas por encima de los 200 °C, lo que transforma por completo el grano de café, y se alteran sus características iniciales para producir otros componentes organolépticos, como el sabor, la acidez y el cuerpo del café, que finalmente degustamos [8].

En el proceso de beneficio e industrialización del fruto de café se genera una cantidad importante de residuos sólidos y líquidos. Del fruto solamente se utiliza el 8,0 % de su peso fresco en la preparación de la bebida, el 92,0 % lo constituye la biomasa residual [8].

1.2 Valorización de residuos

En Colombia, al considerar los datos de la cantidad de café producidos en el último año y el porcentaje en peso relativo de cada una de las partes de la cereza, se puede estimar que la cantidad de residuos del proceso de beneficio del café que se generó en el último año corresponden a 853632 ton de pulpa, 233168 ton de mucílago, 120536 ton de pergamino y 3952 ton de película plateada; los dos primeros son los residuos más críticos del proceso ya que, si estos no se gestionan correctamente, pueden contaminar cuerpos de agua, degradar el suelo y emitir gases de efecto invernadero.

Actualmente, los cultivadores han optado por transformar estos residuos en compost, alimentos para animales o biocombustibles, lo que cierra el ciclo productivo y añade valor económico [9]. Sin embargo, existen investigaciones recientes que señalan que aún existen fincas cafeteras que depositan los residuos de pulpa simplemente en fosas al aire libre [10], lo que demuestra la necesidad de implementar sistemas integrales de manejo y valorización de estos subproductos.

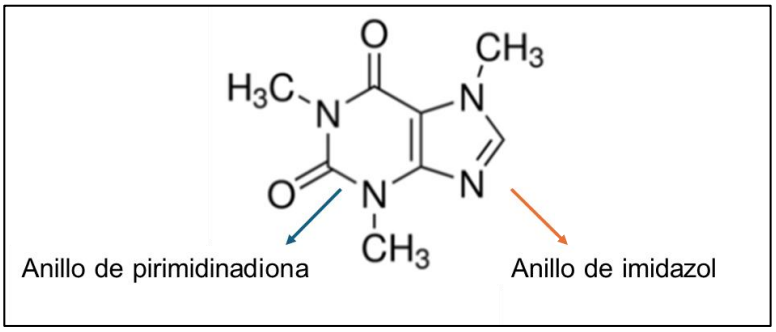
La integración de procesos tecnológicos avanzados para la extracción de compuestos bioactivos constituye una estrategia innovadora para incrementar el valor agregado de los residuos generados en la producción de café Entre dichos compuestos se encuentran la cafeína, el ácido clorogénico, el ácido cafeico, la sacarosa, fenoles, flavonoides, taninos y carotenoides [11], [12], [13]. En este contexto, la cafeína se destaca por estar presente en altas concentraciones en los diferentes tipos de residuos: en las hojas de café se han medido valores entre 1,8 y 3,2 mg/g de materia seca, mientras que en la pulpa y el mucílago los niveles oscilan entre 7,5 y 22,6 mg/g de materia seca [8], [14], concentraciones muy cercanas a las reportadas en la almendra del café (entre 7 y 27 mg/g), lo que hace que su extracción sea factible [8], [15].

El aprovechamiento de los residuos del café no solo contribuye a mitigar los impactos ambientales asociados a la disposición inadecuada de los residuos, sino que también abre nuevas oportunidades de valorización en la industria agroalimentaria, con especial énfasis en la obtención y aprovechamiento de la cafeína y sus derivados.

1.3 Cafeína

La cafeína es un alcaloide natural que se encuentra en los granos de café, hojas de té, en el cacao y en otras plantas. Es considerada la sustancia farmacológica ingerida con más frecuencia en el mundo [16]. Su estructura se basa en el núcleo de purina, formado por dos anillos fusionados: un anillo de pirimidina y un anillo de imidazol (ver **Figura 1-2**). En esta molécula se encuentran cuatro átomos de nitrógeno y dos grupos carbonilo, además de tres grupos metilo ($–CH_3$) unidos a los átomos de nitrógeno en las posiciones 1, 3 y 7. Esta disposición le confiere una estructura plana y aromática, lo que contribuye a su estabilidad y a su capacidad para interactuar con receptores en el sistema nervioso central, lo que explica en parte sus efectos estimulantes. Este alcaloide ha llamado la atención de investigadores debido a su origen biológico, sus propiedades como la no toxicidad, su estabilidad en presencia de humedad y aire, además de su naturaleza no corrosiva [17].

Figura 1-2: Estructura de la cafeína.



Fuente: Elaboración propia.

En los últimos años, la cafeína, además de su uso convencional farmacéutico y estimulante, ha tomado relevancia en sectores tecnológicos emergentes. Investigaciones recientes han demostrado su potencial como material activo en baterías de iones de litio, ya que su capacidad redox permite almacenar energía de forma sostenible y segura [18]. En electrónica, se ha utilizado para dopar semiconductores, en dispositivos basados en MoS_2, ya que induce un efecto n-dopante que mejora la movilidad de portadores y optimiza el rendimiento de transistores [19]. Además, métodos de extracción verde han permitido incorporar este alcaloide en formulaciones cosmeceúticas, destacándose por sus propiedades antioxidantes y antiinflamatorias que benefician el cuidado de la piel [20]. Su integración en capas activas de perovskitas ha contribuido a aumentar la estabilidad y eficiencia de celdas solares, lo que ha permitido superar desafíos críticos en la fotovoltaica [21]. También se destaca el papel de la cafeína como precursor de carbenos N-heterocíclicos, líquidos iónicos y nanopartículas funcionalizadas como catalizadores verdes y biodegradables en múltiples reacciones orgánicas [22]. Asimismo, el reciente desarrollo de Cenicafé por Góngora *et al.* [23] evidenció que el oleato de cafeína actúa como insecticida eficaz, lo que permitió controlar plagas como la broca de café, el minador de hojas, entre otras en diversos cultivos. Estos avances consolidan a la cafeína como recurso estratégico para impulsar soluciones tecnológicas innovadoras, sostenibles y de alto impacto.

1.3.1 Métodos de extracción de cafeína

Una vez que los residuos han sido pretratados, por ejemplo, mediante secado, molienda, entre otros, se inicia el proceso de extracción, cuyo objetivo es separar la cafeína y otros compuestos bioactivos de la matriz vegetal de forma eficiente y lo más selectiva posible. Entre las técnicas de extracción se encuentran métodos como la destilación, prensado, sublimación y, de forma predominante, la extracción por solventes. En esta última, el solvente penetra en la matriz, disuelve los solutos y facilita su difusión hacia el medio de recolección [14].

Las técnicas convencionales, como la maceración, percolación y decocción (con o sin reflujo) empleando solventes acuosos, orgánicos, o combinaciones de ellos, a menudo con calentamiento, son métodos bien establecidos y relativamente sencillos de operar. Sin embargo, estos procedimientos suelen tener tiempos prolongados, altos costos energéticos y de reactivos, y una selectividad que en ocasiones es solo moderada [24].

Por ello, se han desarrollado formas más ecológicas de extracción, entre las destacan el empleo de solventes verdes como:

- **Extracción por fluidos presurizados (PLE, por sus siglas en inglés):** En PLE, se utiliza alta presión para mantener al solvente en estado líquido a temperaturas superiores a su punto de ebullición normal. Este método mejora la solubilidad y la difusión de la cafeína, reduciendo significativamente el tiempo de extracción y la cantidad de solvente empleado. Su eficacia lo convierte en una alternativa atractiva para matrices complejas. En el estudio realizado por Shang *et al.* [11], se optimizó la extracción de cafeína de pozos de café mediante extracción con PLE con agua y etanol. Se determinó que los factores clave para maximizar la eficiencia del proceso son 195 °C y 0,8 g de muestra. En diez cultivos analizados, la cafeína varió entre 3 y 9 mg/g.

- **Extracción con solventes supramoleculares o SUPRAS:** son líquidos nanoestructurados que se forman espontáneamente mediante procesos de autoensamblaje de moléculas anfifílicas, generando agregados organizados capaces de solubilizar compuestos de un amplio rango de polaridades [25], [26]. En el caso del café, se ha demostrado que los SUPRAS obtenidos a partir de ácido octanoico en mezclas etanol:agua permiten extraer cafeína (≈3,6 mg/g) de la pulpa de cereza bajo condiciones suaves y con rendimiento hasta 7 veces mayor que empleando solventes tradicionales. Además, los extractos obtenidos presentaron elevada capacidad antioxidante (45 % DPPH, 91 % ABTS), lo que confirma la utilidad de los SUPRAS para la valorización sostenible de subproductos agroindustriales [13].

- **Extracción con líquidos iónicos/DES:** Los líquidos iónicos y los DES son un tipo de solventes de diseño que los hace ideales para procesos de extracción sostenibles. Sus propiedades pueden ajustarse mediante la selección de componentes específicos, permitiendo una extracción eficiente y altamente selectiva de la cafeína. En el estudio realizado por Ahmad *et al*. [27], se optimizó la extracción de cafeína de granos de café verde Robusta, utilizando un DES natural de betaína-sorbitol en una proporción de 1,25:1,2 mol, relación muestra-solvente de 1:30 g/mL y 60 minutos de extracción, lográndose extraer 15,59 µg/mL de cafeína.

- **Extracción con fluidos supercríticos (SFE, por sus siglas en inglés):** Utilizando CO_2 en estado supercrítico, este método combina propiedades de los líquidos y gases, lo que permite una buena penetración y difusión en la matriz [28]. Aunque la baja polaridad del CO_2 favorece la extracción de compuestos no polares, la adición de cosolventes favorece la extracción de cafeína, que presenta una polaridad moderada [29], [30]. Sökmen *et al.* [31]. emplearon un proceso de extracción supercrítica para recuperar cafeína. El mayor rendimiento de cafeína (1,80 %) se obtuvo bajo condiciones de 25 MPa, 60 °C y un tiempo de extracción de 3 horas.

Además, se han desarrollado técnicas avanzadas complementarias a los solventes verdes que están orientadas a mejorar la transferencia de masa, permitiendo tasas de extracción más eficientes [32]. Entre estas técnicas se encuentran:

- **Extracción asistida por ultrasonido:** Las ondas ultrasónicas generan cavitación en el solvente, lo que rompe las paredes celulares y acelera la liberación de la cafeína. Esta técnica reduce el tiempo de extracción y el consumo de solventes, siendo especialmente útil para la recuperación de compuestos sensibles a la temperatura [33], [34].

- **Extracción asistida por microondas:** La radiación de microondas interactúa con los compuestos polares presentes en la matriz, generando un calentamiento rápido y homogéneo que mejora la transferencia de masa. Esto incrementa la eficiencia de extracción de la cafeína, reduciendo simultáneamente el tiempo y el uso de solventes, lo que se alinea con los principios de sostenibilidad [35].

- **Extracción asistida por campo eléctrico pulsado (PEF. por sus siglas en inglés):** El PEF aplica pulsos de alta tensión para aumentar la permeabilidad de las membranas celulares, facilitando la liberación de la cafeína sin emplear calor. Este método no térmico minimiza la degradación de compuestos termolábiles y mejora la eficiencia en la transferencia de masa [36].

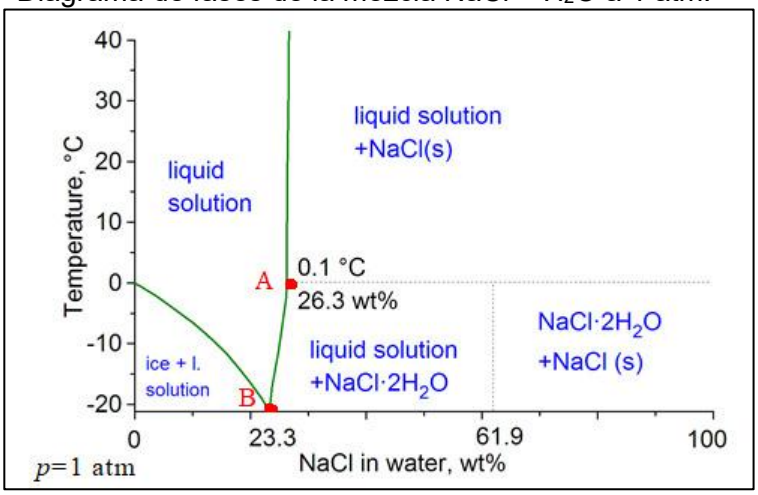
- **Extracción asistida por enzimas:** La utilización de enzimas permite la degradación de las paredes celulares de forma suave, promoviendo la liberación de la cafeína y otros compuestos bioactivos sin recurrir a procesos físicos o químicos agresivos [37].

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desafíos en términos de selectividad, tiempo, consumo energético y costos. La elección del método óptimo para la extracción de cafeína dependerá de la naturaleza de la matriz, del grado de pureza requerido y de las condiciones operativas.

1.4 Solventes eutécticos profundos (DES)

"Eutéctico" proviene del griego εὐ- (*eû*, que significa "bien") y τῆξις (*têxis*, que significa "fusión"). El término "mezcla eutéctica" se refiere a una mezcla homogénea de dos o más sustancias, de manera que el sistema resultante presenta un punto de fusión inferior a los puntos de fusión o solidificación de sus componentes individuales [38]. Un ejemplo muy conocido corresponde a la mezcla de NaCl con agua. En la **Figura 1-3** se muestra el diagrama de fases de dicha mezcla a 1 atm de presión.

Figura 1-3: Diagrama de fases de la mezcla NaCl + H_2O a 1 atm.



Fuente: Cómo alcanzar -10 ºC con hielo y sal [39].

En este diagrama se evidencia que, al aumentar el contenido de la sal desde 0 hasta 23,3 % en peso (punto B), la temperatura de congelación de la mezcla disminuye gradualmente hasta alcanzar los -21 °C, a este punto en el diagrama de fases se le denomina punto eutéctico. Este comportamiento se explica principalmente por la formación de enlaces de hidrógeno y otras interacciones intermoleculares (como fuerzas de Van der Waals o interacciones electrostáticas) entre el compuesto donador de enlace de hidrógeno (HBD, por sus siglas en inglés) y el aceptor de enlace de hidrógeno (HBA, por sus siglas en inglés), lo que estabiliza la fase líquida incluso a temperaturas más bajas. Ahora bien, los científicos en el mundo han adoptado el término "solvente eutéctico profundo" para referirse a la clase de materiales líquidos a temperatura ambiente que presentan este fenómeno.

Los DES pueden describirse de forma general mediante la Ecuación 1.1 [40]:

$$Cat^+X^-\ zY \tag{1.1}$$

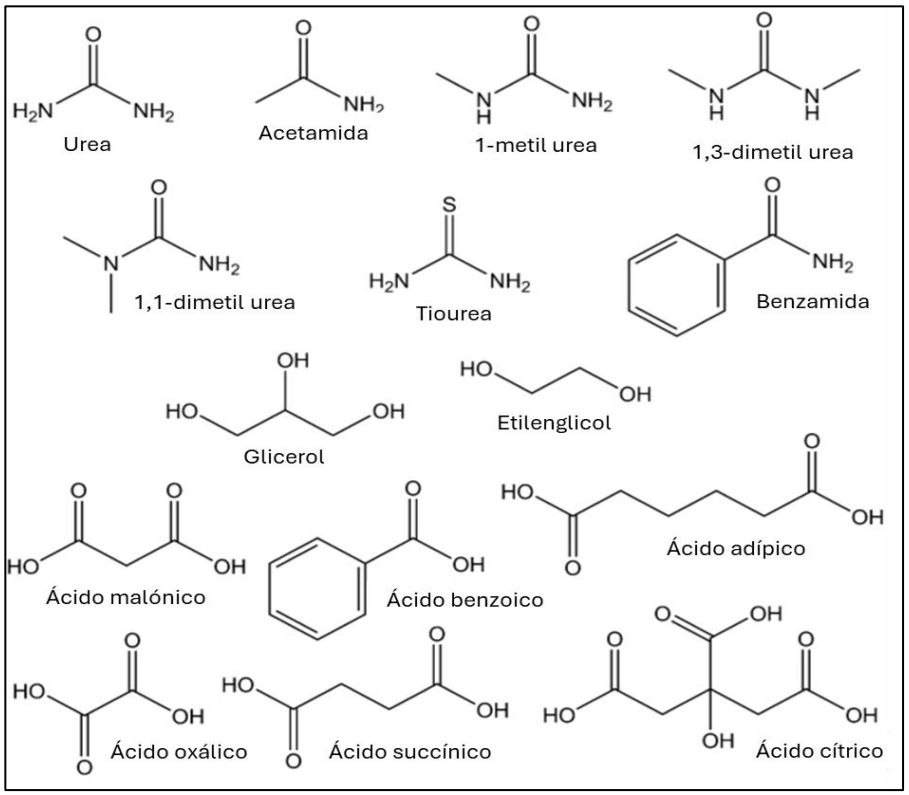
Donde Cat^+ puede ser cualquier catión derivado de amonio, fosfonio o sulfonio, mientras que X^- representa una base de Lewis, usualmente un anión haluro. Las especies aniónicas complejas surgen de la interacción entre X^- y un ácido de Lewis o de Brønsted Y (donde z indica la cantidad de moléculas de Y que interactúan con el anión) [40]. De acuerdo con esto, los DES pueden ser clasificados en cuatro tipos:

- Tipo I: Se originan a partir de una sal cuaternaria y un haluro metálico no hidratado de la forma: $Cat^+X^-\ zMX_n$ con $M = \mathrm{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$.
  Por ejemplo, la combinación de cloroaluminato/imidazolio con cloruro férrico ($FeCl_3$). Inicialmente utilizados en electroquímica, como la galvanoplastia y la electrodeposició [42] n. Se ha empleado también como catalizador y disolvente en la reacción de Diels-Alder entre dienos y dienófilos [43].

- Tipo II: Se derivan de una sal de amonio cuaternario y un haluro metálico hidratado, de fórmula: $Cat^+X^-\ zMX_n \cdot \mathrm{H_2O}$ con $M = \mathrm{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$. Este tipo de DES es más económico y estable a las condiciones ambientales de temperatura y humedad que los del tipo I, lo que los hace útiles en la catálisis y procesos industriales [44], [45].

- Tipo III: Están compuestos por una sal de amonio cuaternario y un HBD representados por la siguiente formula: $Cat^+X^-\ zRG$ con RG siendo moléculas orgánicas con grupos funcionales como hidroxilo ($R-\mathrm{OH}$), carboxilo ($R-\mathrm{COOH}$) o amida ($R-\mathrm{CONH_2}$). Estos han sido ampliamente empleados en catálisis, electroquímica, preparación de materiales, almacenamiento de energía y separación de mezclas azeotrópicas y captura de gases [46]. Algunos HBD empleados se ilustran en la **Figura 1-4**.

Figura 1-4: Compuestos empleados comúnmente como HBD.



Fuente: Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications [40].

- Tipo IV: Se forman a partir de halogenuros metálicos y un HBD, con lo cual se forman especies iónicas positivas y negativas a partir del cloruro metálico así: $M\mathrm{Cl}_x + RZ \rightleftharpoons M\mathrm{Cl}_{x-1}^{+} \cdot RG + M\mathrm{Cl}_{x+1}^{-}$ con $M = \mathrm{Al}, \mathrm{Zn}$ y $RG = R - \mathrm{CONH}_2, R - \mathrm{OH}$. Estos han sido recientemente empleados en la fabricación de sensores y dispositivos de detección [47].

Los DES suelen considerarse una subclase de los líquidos iónicos (ILs, por sus siglas en inglés) debido a que comparten muchas de sus características generales, como su alta estabilidad térmica, baja volatilidad, baja presión de vapor y propiedades fisicoquímicas ajustables. Sin embargo, a diferencia de los ILs, que suelen ser costosos, poco biodegradables y potencialmente tóxicos, los DES son, en general, más económicos, biodegradables, no tóxicos y más fáciles de sintetizar. Estas características hacen que los DES sean candidatos prometedores para reemplazar

los cerca de 600 compuestos orgánicos volátiles (VOCs) utilizados en la investigación e industria [48].

1.5 Propiedades fisicoquímicas de los DES

1.5.1 Comportamiento de fase

Los DES presentan un comportamiento de fases complejo que depende de la interacción entre sus componentes. Una de las propiedades térmicas más relevantes en estos sistemas es la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual representa el cambio gradual y continuo de un estado líquido a uno vítreo o amorfo, por debajo del punto de fusión. Este fenómeno es característico de materiales con estructuras desordenadas, como los polímeros y los líquidos iónicos, y también se manifiesta en los DES debido a la disposición no cristalina de sus moléculas.

La transición vítrea en los DES ocurre debido a la formación de una red de enlaces de hidrógeno entre el HBD y el HBA, lo que restringe la movilidad molecular y da lugar a un enfriamiento sin cristalización. A diferencia del punto de fusión, la T_g no es un valor único, sino que se observa como una región de temperaturas donde ocurren cambios en la capacidad calorífica, la expansividad térmica y otras propiedades termodinámicas [49].

La determinación experimental de la T_g en los DES es un desafío, ya que estos solventes presentan temperaturas de fusión más bajas que sus componentes individuales, lo que puede dificultar su diferenciación mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Sin embargo, la DSC sigue siendo el método más utilizado para medir la T_g, junto con técnicas complementarias como la microscopía de polarización en almacenamiento en frío y la dispersión de rayos X [49], [50]. Dado que los datos experimentales sobre T_g en DES son limitados, se han desarrollado modelos predictivos basados en el método de contribución de grupos (GCM, por sus siglas en inglés). Este enfoque permite estimar la T_g de un DES a partir de la contribución

individual de los grupos funcionales presentes en sus componentes, considerando su configuración estérica y la interacción entre los mismos [49].

1.5.2 Viscosidad

La viscosidad se puede definir de distintas formas según el contexto:

- **Viscosidad dinámica (o absoluta):** Es la medida de la resistencia interna de un fluido en respuesta a un esfuerzo de corte determinado y se mide en unidades como pascal-segundo (Pa·s) o poise.

- **Viscosidad cinemática:** Se obtiene dividiendo la viscosidad dinámica entre la densidad del fluido y se expresa en metros cuadrados por segundo (m^2/s). Esta medida es útil para comparar el comportamiento del flujo en diferentes fluidos, ya que elimina el efecto de la densidad.

- **Viscosidad aparente:** En ciertos fluidos, la viscosidad varía según la tasa de esfuerzo cortante. Estos fluidos pueden mostrar comportamiento pseudoplástico (disminuyen su viscosidad al aumentar el esfuerzo), dilatante (aumentan su viscosidad) o comportarse como plásticos de Bingham (mantienen una viscosidad constante hasta alcanzar un umbral de esfuerzo).

La viscosidad es un parámetro importante en los DES, ya que influye en su aplicabilidad en procesos industriales y su desempeño en diversas aplicaciones. Generalmente, los DES presentan viscosidades significativamente más altas (>100 cP) a temperatura ambiente que los solventes convencionales, lo que puede limitar su manipulación y eficiencia en procesos de transferencia de masa [51].

Esta propiedad está determinada por las interacciones intermoleculares, como la fuerza de una red de enlaces de hidrógeno, las interacciones de van der Waals y la presencia de volumen libre. Por lo general, la viscosidad de un DES se ve afectada por la naturaleza química de sus componentes, la temperatura y el contenido de agua.

Los DES con baja viscosidad son deseables como solventes verdes potenciales, especialmente en procesos de extracción para reducir la limitación de transferencia de masa.

Existen diversos métodos para medir la viscosidad de los fluidos, cada uno basado en distintos principios físicos. Los viscosímetros capilares, como los de Ubbelohde, Cannon Fenske y Ostwald, determinan la viscosidad midiendo el tiempo de flujo a través de un tubo delgado [52], siendo adecuados para líquidos de baja viscosidad. Los viscosímetros rotacionales, como el de Brookfield, evalúan la resistencia al giro de un cilindro o disco en el fluido, permitiendo analizar líquidos de distintas viscosidades. Los viscosímetros de bola en caída, como el AMVn de Anton Paar, calculan la viscosidad midiendo la velocidad de descenso de una esfera en el fluido, siguiendo la Ley de Stokes. Otros métodos incluyen los viscosímetros de cono y placa, empleados para fluidos no newtonianos, los de onda ultrasónica, que permiten mediciones en línea, y los de caída de pistón, utilizados en la industria petrolera. La selección del método depende del tipo de fluido, la precisión requerida y las condiciones de operación.

La viscosidad es fuertemente influenciada por la temperatura: cuando la temperatura aumenta, la viscosidad del DES disminuye debido a la debilitación de las interacciones moleculares que resulta en una resistencia interna reducida. El efecto de la temperatura en la viscosidad empírica de un DES puede ser modelado mediante el ajuste de datos experimentales a modelos no lineales, siendo el modelo de Arrhenius el más comúnmente utilizado.

$$\eta_{(T)} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{1.2}$$

En esta expresión, $\eta_{(T)}$ representa la viscosidad del sistema a una temperatura absoluta T, mientras que A corresponde al factor pre-exponencial, asociado a la frecuencia de colisiones. El parámetro E_a se interpreta como la energía de activación para el flujo viscoso, es decir, la barrera energética que las moléculas deben superar

para moverse unas respecto a otras. La constante universal de los gases R permite relacionar dicha energía con la temperatura, de modo que, al incrementarse T, el término exponencial se aproxima a la unidad y la viscosidad disminuye. Esta formulación pone de manifiesto que el flujo molecular en líquidos requiere superar interacciones intermoleculares y que la temperatura es un factor decisivo en la reducción de la resistencia al movimiento[53], [54].

Otro de los modelos más usados es el modelo de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\eta_{(T)} = A' e^{\frac{B}{T-T_0}} \tag{1.3}$$

Donde $\eta_{(T)}$ corresponde a la viscosidad a una temperatura absoluta T, mientras que A' es un factor pre-exponencial relacionado con la viscosidad en el límite de alta temperatura. El parámetro B refleja la energía aparente asociada al movimiento molecular, y T_0 representa la temperatura hipotética en la que la movilidad molecular tiende a desaparecer (ligeramente inferior al punto de transición vítrea del material) [54], [55].

1.5.3 Densidad

La densidad de un DES es una propiedad fisicoquímica clave, ya que proporciona parámetros para el desarrollo de ecuaciones de estado que permiten el cálculo de otras propiedades termodinámicas, esenciales para el desarrollo de una mezcla como solvente industrialmente relevante. La mayoría de los DES reportados tienen densidades que varían entre 0,86 y 1,48 g/cm^3 a temperatura ambiente [51].

Actualmente se utiliza la teoría de los huecos para describir la gran variabilidad en las densidades de los DES [56]. Esta teoría propone que, al fundirse, el material iónico contiene espacios vacíos que surgen de las fluctuaciones térmicas, dichos huecos son de tamaño y ubicación aleatorios y experimentan un flujo constante [40]. Por lo

tanto, el uso de componentes moleculares relativamente más grandes en un DES puede contribuir a una densidad más alta. Atributos como la longitud de la cadena alquílica, el número de grupos funcionales y la relación molar combinada también influyen en la densidad del DES resultante [51].

Entre los métodos de medición de la densidad de un DES se encuentra:

- **Picnómetro:** es un método clásico y altamente preciso para medir la densidad de líquidos y soluciones. Consiste en un frasco volumétrico calibrado que permite determinar la densidad comparando la masa del líquido con la del mismo volumen de agua. Este método presenta alta precisión y bajo costo, sin embargo, requiere control estricto de temperatura y mediciones de masa exactas.

- **Densímetro de oscilación:** Utiliza un tubo en forma de "U" que vibra a una frecuencia determinada. La frecuencia de oscilación cambia en función de la masa del líquido dentro del tubo, lo que permite calcular su densidad con alta precisión. El método destaca por ser rápido, preciso y requiere poco volumen de muestra, sin embargo, los equipos son costosos y requieren calibración frecuente.

Además de describir los datos empíricos de la densidad, se han llevado a cabo investigaciones para predecir las densidades de los DES. Con el uso tanto métodos convencionales de correlación como modelos de primer y segundo orden y la ecuación de Rackett [57], así como métodos innovadores como el índice de conectividad masiva (MCI) introducido por Mjalli [58] y la teoría de fluidos asociativos estadísticos de cadena perturbada (PCP-SAFT) propuesta por primera vez por Grossy Vrabec en 2006, y aplicada por Peng y Minceva para predecir de manera precisa la densidad a presiones elevadas de algunos DES [59], [60].

1.5.4 Polaridad

La polaridad es una propiedad fundamental de los solventes, definida como la capacidad de una sustancia para estabilizar cargas eléctricas parciales o completas dentro de su estructura molecular. Se relaciona con la distribución de la densidad

electrónica en un sistema químico y es un factor clave en la solubilización de compuestos, ya que rige las interacciones intermoleculares basadas en el principio de "lo similar disuelve a lo similar" [61]. En términos cuantitativos, la polaridad se puede describir mediante parámetros como la constante dieléctrica, el momento dipolar y los parámetros solvato-cromáticos, los cuales proporcionan una medida indirecta de la capacidad de un solvente para interactuar con especies polares y no polares.

En el caso de los DES, la polaridad es una propiedad que depende de la estructura electrónica de sus componentes. Los enlaces de hidrógeno y las interacciones electrostáticas dentro del DES juegan un papel crucial en su comportamiento como solvente, modulando su capacidad de solvatación. Dependiendo de la relación molar de los componentes, los DES pueden presentar diferentes grados de polaridad, lo que les permite actuar como solventes versátiles para la extracción de compuestos con una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas.

Dado que los DES pueden ser diseñados para ajustarse a aplicaciones específicas, es fundamental contar con métodos confiables para medir o estimar su polaridad. Entre los métodos experimentales, los más utilizados incluyen:

- **Espectroscopía solvato-cromática**: Se basa en el uso de moléculas sonda, como *N,N* -dietil-4-nitroanilina y 4-nitroanilina, que experimentan cambios en su absorción espectral dependiendo de la polaridad del medio. Este método permite obtener valores numéricos comparables con solventes tradicionales [62].

- **Medición del ángulo de contacto**: Permite inferir la polaridad relativa de un DES a partir de su capacidad de mojar una superficie. Un menor ángulo de contacto indica mayor afinidad con sustratos polares, mientras que un ángulo elevado sugiere un comportamiento más hidrofóbico [63].

- **Determinación de la constante dieléctrica (ε)**: La constante dieléctrica es una medida de la capacidad de un solvente para separar cargas eléctricas y reducir la energía de interacción entre especies cargadas [64]. Los DES con valores de ε altos se comportan como solventes polares, mientras que aquellos con valores bajos exhiben características más hidrofóbicas.

Además de los métodos experimentales, el desarrollo de enfoques computacionales ha permitido predecir la polaridad de los DES antes de su síntesis. Modelos como COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) permiten estimar la distribución de carga en la superficie molecular de los DES, proporcionando información sobre su afinidad con diferentes solutos y facilitando su optimización para aplicaciones específicas [65], [66].

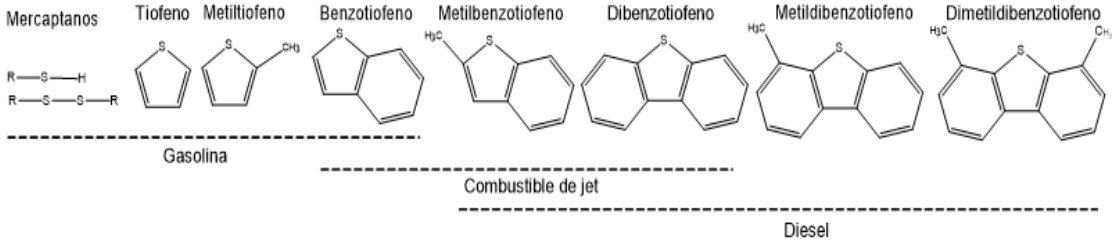
1.6 Desulfuración de combustibles

Los combustibles como la gasolina, diésel y queroseno son productos derivados del petróleo crudo, constituidos principalmente por compuestos orgánicos o hidrocarburos líquidos, existen en una variedad de colores y viscosidades según su composición química, que depende a su vez del origen del cual fue extraído. Gran parte de él se formó durante el período Mesozoico a partir de materia orgánica depositada en sedimentos geológicos, hace aproximadamente 252 y 66 millones de años, cuando el plancton, las algas y otras materias orgánicas se acumularon y sedimentaron en el fondo de mares y zonas lacustres que posteriormente, por efecto de la acumulación de nuevas capas de rocas encima de esta materia orgánica, se enterraron sufriendo transformaciones por procesos fisicoquímicos resultando en el petróleo [67].

El azufre en los crudos de petróleo tiene su origen en la interacción de la materia orgánica con compuestos sulfurados en ambientes sedimentarios anóxicos. En estos entornos, las bacterias reductoras de sulfato transforman los sulfatos en sulfuro de hidrógeno, el cual reacciona con la materia orgánica e incorpora azufre a su estructura molecular para formar los compuestos azufrados (ver **Figura 1-5**). Los combustibles

derivados de crudos pesados suelen tener un mayor contenido de azufre debido a la concentración de compuestos organosulfurados en sus fracciones más pesadas. Durante la combustión, estos compuestos se oxidan y generan dióxido de azufre y partículas sulfatadas, contribuyendo a la contaminación ambiental y afectando la calidad del aire y provocando lluvia ácida, una vez se combina con el agua de la atmósfera [68], [69].

Figura 1-5: Compuestos azufrados presentes en el petróleo crudo.



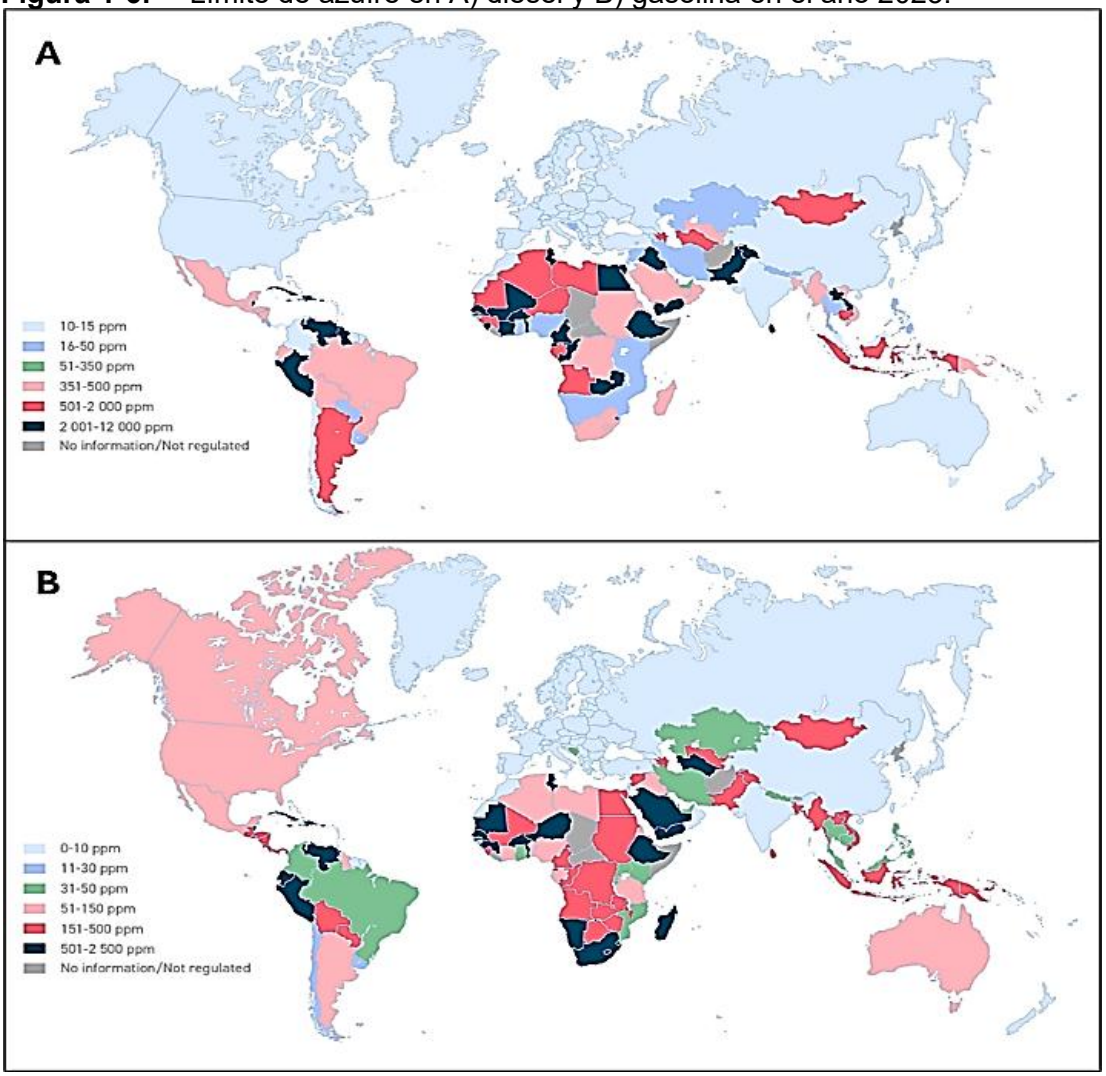
Fuente: Elaboración propia.

Entre las estrategias implementadas por muchos países para abordar y mitigar la problemática de la calidad del aire se encuentra la imposición de límites legales en la cantidad de azufre permitida en los combustibles. Por ejemplo, en 2014 entró en vigor la normativa EURO VI en Europa, la cual establece que el límite de azufre en gasolina y diésel debe ser de 10 ppm [70]. Para el año 2023 un total de 60 países cumplen con la misma restricción de este parámetro de calidad para la gasolina y cerca de 80 países alcanzaron el mismo limite en el combustible tipo diésel (ver **Figura 1-6**). Por otro lado, la legislación colombiana (Resolución 40103 de 2021) fijó el límite de azufre en gasolinas en 50 ppm a partir de diciembre de 2021, y en el combustible diésel en 15 ppm desde el 1 de enero de 2023. Asimismo, esta ley proyecta alcanzar los 10 ppm en el diésel para el año 2025 y en las gasolinas para el año 2030 [71].

En Colombia, la calidad de los combustibles está determinada por la naturaleza del crudo disponible y por las tecnologías de refinación empleadas. Los crudos colombianos son predominantemente pesados y sulfurosos, lo que implica mayores costos de refinación para reducir el contenido de azufre [72], [73]. El país ha avanzado

en la reducción del contenido de azufre en el diésel, pasando de 5000 ppm en 1990 a 50 ppm en 2019. Sin embargo, aún enfrenta desafíos para alcanzar los estándares internacionales [72].

Figura 1-6: Límite de azufre en A) diésel y B) gasolina en el año 2023.



Fuente: Statistical Report 2023 [74].

1.6.1 Métodos de desulfuración convencionales

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso más utilizado actualmente para eliminar los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos, como el petróleo crudo y

los combustibles diésel. Este proceso se lleva a cabo en un reactor empacado en el cual se mezcla el hidrocarburo con hidrógeno en presencia de un catalizador (Co-Mo/Al_2O_3 o Ni-Mo/ Al_2O_3) para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S) [68]. Sin embargo, este proceso presenta inconvenientes como las extremas condiciones de temperatura y presión de operación (T > 300 °C y P > 4 MPa), el alto consumo de energía e hidrógeno, el alto costo de catalizadores y la dificultad de eliminación de compuestos heterocíclicos de azufre como el tiofeno (TF), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y 2,4-dimetil-dibenzotiofeno (2,4-DMDBT), debido a que los catalizadores del proceso convencionales tienen poros demasiado pequeños, lo que dificulta que dichas moléculas se difundan hacia los sitios activos que se encuentran dentro de los poros [75]. A esto se le suma que las condiciones extremas pueden alterar otros aspectos de la composición de los combustibles como el contenido de oxígeno, la presión de vapor, contenido de benceno, contenido general de aromáticos, rango de ebullición, contenido de olefinas, número de cetano, densidad, contenido de aromáticos polinucleares, entre otros, que también son muy estrictos en la legislación de muchos países [70].

1.6.2 Métodos de desulfuración alternativos

Se han propuesto varios métodos de desulfuración alternativos que podrían tanto sustituir como complementar la HDS para lograr concentraciones mucho más bajas en comparación con la operación tradicional (desulfuración profunda) [76], entre los cuales se encuentra:

- Biodesulfuración (BDS, por sus siglas en inglés): En el proceso de BDS, los microorganismos se utilizan a temperaturas y presiones moderadas para eliminar los contaminantes de azufre [77]. Estos microorganismos requieren azufre como elemento esencial para llevar a cabo sus actividades fisiológicas y como factor de crecimiento [78]. Aunque el proceso BDS aún no está disponible comercialmente, gran parte de la investigación actual se enfoca en el desarrollo de biocatalizadores eficaces para superar los desafíos que conlleva tratar volúmenes significativos de combustibles líquidos [79], [80].

- Desulfuración adsortiva (ADS, por sus siglas en inglés): En el proceso de ADS, los compuestos de azufre se adhieren específicamente al adsorbente, cuyas características como área superficial y el grupo funcional presente en la superficie del adsorbente desempeñan un papel crucial en la captura de moléculas de azufre. Debido a que su funcionamiento es sencillo y las condiciones de temperatura y presión de operación son bajas, se considera una opción rentable para llevar a cabo la desulfuración profunda de los combustibles. Durante las últimas dos décadas, gran parte de la investigación se ha enfocado en el desarrollo de adsorbentes con una elevada área superficial, una selectividad alta y una facilidad de regeneración [69], [81].

- Desulfuración oxidativa (ODS, por sus siglas en inglés): La técnica ODS es complementaria a los otros métodos y consiste en llevar a cabo la oxidación de los compuestos organosulfurados a sus respectivos sulfóxidos y sulfonas, lo que permite su eliminación mediante métodos como extracción, adsorción o destilación. En los últimos años, se ha realizado una extensa investigación sobre el uso de oxidantes, tanto solubles como insolubles en aceite. La oxidación mediante la aplicación de ultrasonidos ha surgido como una técnica prometedora para reducir el contenido de azufre, ya que permite un tiempo de reacción más corto y se lleva a cabo en condiciones de operación moderadas [82], [83].

- Desulfuración extractiva (EDS, por sus siglas en inglés): El proceso EDS se caracteriza por ser una operación muy simple y que posee una alta eficiencia. En esta, como su nombre lo indica, se realiza la extracción específica de los compuestos de azufre del combustible mediante el uso de un solvente. En investigaciones anteriores, el enfoque principal se centraba en el uso de disolventes orgánicos, sin embargo, estos presentan algunos problemas como una alta volatilidad, toxicidad, contaminación ambiental y costos elevados ya que se necesita una gran cantidad de solvente para alcanzar eficiencias relativamente altas, además de presentar dificultad en la regeneración [84].

En la actualidad, se ha investigado una nueva categoría de solventes, que incluye LI y DES, los cuales se ha encontrado que poseen ventajas frente a los solventes tradicionales como: una mayor eficiencia en el proceso EDS, al requerir menor tiempo extracción y menor relación solvente/combustible, menor impacto ambiental y un mayor potencial de regeneración y reutilización [44], [85].

2. Estado del arte

Los DES han surgido como una alternativa prometedora a los métodos convencionales de limpieza de combustibles, debido a su bajo impacto ambiental, alta selectividad y posibilidad de reutilización. Dentro de estos sistemas, la composición del DES juega un papel fundamental en su eficiencia, ya que tanto el tipo de HBA como el HBD influyen en la capacidad extractiva, la estabilidad térmica y las propiedades físicoquímicas del solvente.

Este estado del arte aborda el impacto de la composición del DES en la extracción de compuestos azufrados, con énfasis en el efecto de diferentes HBA y HBD en la eficiencia de desulfuración. Además, se analizan los avances en el desarrollo de otros solventes basados en cafeína, así como su potencial para aplicaciones en la purificación de combustibles.

2.1 Uso de DES en la desulfuración de combustibles

La desulfuración extractiva es una alternativa prometedora a la HDS, ya que permite la eliminación de compuestos azufrados mediante su solubilización en un solvente específico sin alterar la composición del combustible. Debido a las diferencias en las propiedades fisicoquímicas entre los compuestos azufrados y los hidrocarburos, es posible seleccionar solventes con alta afinidad por las especies sulfuradas, minimizando la solubilidad de los hidrocarburos en el proceso.

Esta técnica presenta ventajas significativas frente a la HDS, como su operación a condiciones de temperaturas inferiores a los 100°C y presiones cercanas a la presión

ambiental, lo que reduce el consumo energético y evita reacciones secundarias no deseadas. Además, los compuestos de azufre extraídos pueden recuperarse y reutilizarse en la síntesis de otros productos químicos. Para que un solvente sea considerado eficiente en EDS, debe poseer alta selectividad hacia los compuestos sulfurados, baja solubilidad en el combustible, facilidad de separación y regeneración, estabilidad térmica y baja toxicidad.

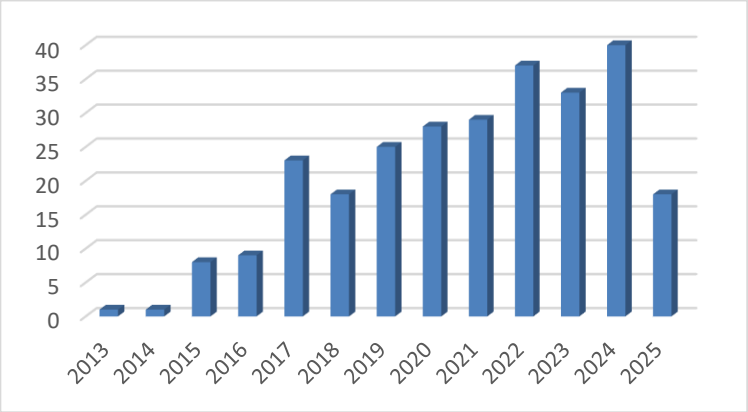
No obstante, el empleo de solventes orgánicos convencionales en este proceso requiere grandes volúmenes y presenta desventajas como baja eficiencia, dificultades en la regeneración y preocupaciones ambientales. Para mitigar estas limitaciones, se han explorado los líquidos iónicos como solventes alternativos, debido a su alta estabilidad térmica y gran capacidad de extracción de azufrados [44], [68], [82], [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91], [92]. Sin embargo, su elevado costo de producción y problemas de toxicidad han obstaculizado su implementación a escala industrial.

En este contexto, los DES han surgido como una opción más viable y sostenible [70], [84], [93], [94], [95], [96], [97]. Li *et al*. [84] fueron pioneros en la evaluación de DES para la desulfuración extractiva, estudiando su capacidad para eliminar benceno y DBT de n-octano. Compararon sistemas basados en ChCl, cloruro de tetrametilamonio y cloruro de tetrabutilamonio, encontrando que los DES con tetrabutilamonio lograban una eficiencia de extracción del 82,83 % en un solo ciclo y hasta un 99,48 % tras cinco ciclos. Estudios espectroscópicos, como FTIR y ^{1}H-RMN, revelaron que la elevada eficiencia se debe a la formación de enlaces de hidrógeno entre el DES y los compuestos azufrados, lo que favorece su separación del combustible.

La investigación sobre el uso de DES en la desulfuración de combustibles ha mostrado un crecimiento significativo en los últimos años. A partir de una búsqueda en la base de datos SCOPUS utilizando los términos "Deep Eutectic Solvents" AND "desulfurization" OR "sulfur removal", aplicada a títulos, resúmenes y palabras clave,

se observa una tendencia ascendente en el número de publicaciones desde 2013 hasta 2025, como se puede observar en la **Figura 2-1**.

Figura 2-1: Tendencia de investigaciones y revisiones sobre DES aplicados a la desulfuración de combustibles.



Fuente: Elaboración propia.

Estos avances han permitido impulsar el desarrollo de nuevos DES optimizados para la desulfuración extractiva, promoviendo una alternativa más económica y ecológica en comparación con los líquidos iónicos y los disolventes convencionales.

2.2 Influencia de la composición del DES en la eficiencia de extracción de compuestos azufrados

La eficiencia de los DES en la desulfuración de combustibles está determinada en gran medida por su composición. La combinación de un HBA y un HBD influye en la selectividad del solvente, sus propiedades mecánicas y su estabilidad en las condiciones de operación. Esta sección analiza la influencia del tipo de HBA, HBD y la adición de cloruros metálicos en la eficiencia de extracción de azufre, con base en estudios recientes.

2.2.1 Impacto del HBA en la desulfuración

El HBA en los DES desempeña un papel fundamental en la extracción de compuestos azufrados de los combustibles. Su influencia en la eficiencia de desulfuración está

determinada por varios factores, tales como la naturaleza de la interacción con los compuestos azufrados, la solubilidad diferencial respecto a los hidrocarburos y su estabilidad térmica y química. Diversos estudios han evaluado el impacto de diferentes HBA en la eficiencia de extracción de compuestos como el TF, el DBT y sus derivados metilados [70], [98], [99], [100], [101], [102].

Los DES han mostrado un comportamiento variable según la naturaleza de los aniones asociados. En un estudio realizado por Warrag *et al.* [102], se evaluó el impacto del tipo de sal de amonio en la desulfuración extractiva de combustibles. Se analizaron cuatro DES formados por cloruro de tetraetilamonio o bromuro de metiltrifenilfosfonio como HBA y ETG o GLI como HBD. Se midieron los coeficientes de distribución y la selectividad de estos DES para la extracción de TF de una mezcla modelo con n-hexano a 298 K y presión atmosférica. Los resultados mostraron que los DES basados en tetraetilamonio/GLI presentaron la mayor selectividad, mientras que los basados en metiltrifenilfosfonio/ETG lograron la mayor eficiencia de extracción. Se observó que la longitud de la cadena alquilo en el catión del HBA influía en la eficiencia de extracción, con cadenas más largas favoreciendo coeficientes de distribución más altos, pero con menor selectividad [102].

Los DES basados en imidazol han sido propuestos como alternativas a los sistemas convencionales [89], [93], [97]. En un estudio sobre absorción de SO_2 en gases de combustión simulados sintetizaron cuatro DES empleando imidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol y 2-propilimidazol como HBA, combinados con GLI como HBD. Los resultados mostraron que la solubilidad de SO_2 aumentó con la disminución de la temperatura y con concentraciones más altas de SO_2, alcanzando una absorción de hasta 0,634 moles de SO_2/mol de imidazol en el sistema imidazol-GLI (1:2) a 40 °C. Las pruebas de regeneración confirmaron que la capacidad de absorción del imidazol -GLI DES se mantuvo estable después de cinco ciclos de absorción/desorción. Se encontró que la interacción ácido-base entre SO_2 y el imidazol era el mecanismo clave de absorción. Además, la viscosidad del DES imidazol-GLI aumentó tras la absorción de SO_2, pero siguió siendo menor en comparación con otros líquidos iónicos

funcionales. La alta eficiencia de captura, la fácil regeneración y la estabilidad térmica del DES imidazol-GLI lo convierten en un candidato prometedor para la captura de SO_2 en aplicaciones industriales [103].

En el caso de los DES metálicos, se ha reportado que el uso de DES a base de complejos metálicos basados en ChCl y cloruros metálicos como $FeCl_3$, $FeCl_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$ y $ZnCl_2$, utilizando 1,3-difenilguanidina y 1,5-difenilcarbazida como agentes quelantes. El DES con $SnCl_2$ y difenilcarbazida mostró la mayor eficiencia en la extracción de azufre, alcanzando hasta un 95,2 % para DBT y 92,1 % para TF, a 35 °C en solo 10 minutos y una relación másica de DES/combustible de 1:20. Se determinó que la extracción ocurre por interacciones metal-azufre y enlaces π–π con los anillos aromáticos. Los DES demostraron alta estabilidad, manteniendo su eficiencia por encima del 90 % tras cinco ciclos de reutilización. Además, presentaron menor consumo de solvente y mayor eficiencia de extracción en comparación con solventes convencionales, lo que los posiciona como una alternativa sostenible para la desulfuración de combustibles [104].

2.2.2 Impacto del HBD en la extracción de azufre

El HBD es un componente clave en la formulación de DES, ya que influye directamente en la solubilidad de los compuestos azufrados y en las propiedades físicas del solvente. La elección del HBD afecta parámetros como la viscosidad, densidad y polaridad, los cuales determinan la eficiencia del proceso de desulfuración. Según diversos estudios, los HBD más utilizados para la extracción de azufre incluyen alcoholes, ácidos carboxílicos y polialcoholes, cada uno con impactos distintivos en la estructura y el comportamiento del solvente.

Los alcoholes, como el ETG, el GLI y polialcoholes, son ampliamente empleados en la formulación de DES. En el estudio realizado por Khan *et al*. [105] investigaron el uso de DES basados en ETG y GLI. Se sintetizaron tres DES utilizando bromuro de tetrabutilamonio y bromuro de tetrapropilamonio como HBA y ETG o GLI como HBD. Los solventes demostraron eficiencias de extracción de azufre de hasta un 81 %

(bromuro de tetrabutilamonio:2ETG), 77 % (bromuro de tetrapropilamonio:3ETG) y 72 % (tetrapropilamonio bromuro:2GLI). Por otro lado, Lim *et al.* [100] analiza la eficiencia de DES basados en ChCl para la ODS en presencia de óxido de grafeno como catalizador y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Se sintetizaron 16 DES utilizando ChCl como HBA y diferentes alcoholes como HBD, incluyendo GLI, ETG, tetraetilenglicol y PEG. Se encontró que el sistema ChCl:PEG (1:4) fue el más eficiente, logrando hasta un 47,4 % de eliminación de azufre en una sola etapa y hasta un 95 % tras seis ciclos de extracción. Ambos estudios destacan la versatilidad de los DES en la desulfuración de combustibles y enfatizan el papel crucial de los alcoholes en la regulación de propiedades clave como la viscosidad, densidad y estabilidad térmica. Mientras que el ETG y el GLI han mostrado una excelente capacidad extractiva en sistemas asistidos por ultrasonido, los solventes basados en PEG ofrecen ventajas en términos de estabilidad y regenerabilidad.

Los polialcoholes, como el PEG también han sido objeto de estudio en estas aplicaciones. Rahma *et al*. [106] estudiaron DES poliméricos basados en tetrabutilamonio bromuro como HBA y PEG en dos variantes de peso molecular (PEG-200 y PEG-600) como HBD. Los resultados mostraron que el uso de PEG-600, pese a presentar mayor viscosidad y densidad, condujo a una mayor eficiencia de extracción en comparación con PEG-200. Esto se debe a que el PEG-600, al tener una cadena polimérica más larga, facilita la formación de una red más estable de enlaces de hidrógeno con los compuestos azufrados, favoreciendo su solubilización en la fase extractora. En particular, la eficiencia de eliminación de DBT y TF aumentó con PEG-600, alcanzando hasta un 100 % y 97,79 %, respectivamente, en un proceso de dos etapas cuando se utilizó una relación de volumen solvente/combustible de 3:1. En términos de regenerabilidad, ambos sistemas mostraron un buen desempeño, manteniendo una eficiencia de extracción significativa tras cinco ciclos de reutilización. No obstante, el sistema basado en PEG-600 mantuvo mejor su capacidad extractiva en comparación con PEG-200, lo que sugiere que la longitud de la cadena polimérica del HBD también juega un papel en la estabilidad del solvente a lo largo de múltiples ciclos de uso.

Los ácidos carboxílicos, confieren a los DES una mayor polaridad y capacidad de solvatación para compuestos azufrados aromáticos como el DBT. El estudio realizado por LI *et al*. [96] evaluó DES formulados a partir de bromuro de tetrabutilamonio como HBA y distintos ácidos carboxílicos como HBD, incluyendo ácido fórmico, acético, propiónico, oxálico, malónico y adípico. Los resultados mostraron que el sistema bromuro de tetrabutilamonio/ácido fórmico fue el más eficiente, logrando remociones de azufre del 81,75 % para BT, 80,47 % para DBT y 72 % para TF en una sola etapa de extracción y reducir el contenido de azufre a menos de 10 ppm tras tres ciclos de extracción. La extracción se basa principalmente en la formación de enlaces de hidrógeno entre el DES y los compuestos sulfurados. Además, este DES presenta baja solubilidad mutua con el aceite y permite una regeneración eficaz mediante extracción inversa, lo que lo posiciona como una alternativa sostenible y rentable para la desulfuración en aplicaciones industriales [96].

2.3 Solventes basados en cafeína

El uso de materiales naturales y sostenibles en catálisis y química organometálica es un principio clave dentro de la química verde. En este contexto, la cafeína representa una alternativa prometedora debido a su disponibilidad, bajo costo, biodegradabilidad y carácter no tóxico. Su versatilidad química y facilidad de funcionalización, junto con su perfil ambientalmente amigable, la convierten en una opción atractiva en la síntesis de materiales con aplicaciones químicas, electroquímicas y biológicas. La presencia de un anillo de imidazol en su estructura le permite actuar como precursor de carbenos N-heterocíclicos, los cuales han sido empleados en la formación de complejos metálicos con oro, plata, paladio y platino, así como en reacciones de acoplamiento. Asimismo, su potencial ha sido explorado en el diseño de catalizadores heterogéneos y líquidos iónicos, ampliando su aplicabilidad en procesos catalíticos [107].

Los líquidos iónicos que incorporan cafeína han sido objeto de estudio en los últimos años, principalmente en el desarrollo de catalizadores eficientes para síntesis

orgánica. Ejemplos de estos sistemas incluyen el hidrogenosulfato de sílice y cafeína [SiO_2-caf.]HSO_4 [17], el toluensulfonato de cafeína [Caf][TSA] [108], tetracloroferrato de cafeína [Caf]$FeCl_4$ [109], [(C_4SO_3H)-Caf]Cl [110], empleados en la síntesis de tetrahidrobenzo[b]pirano, xantenodionas y acridinedionas bajo condiciones libres de solventes. Además, Dalvand *et al*. [111] exploraron el uso de [Caf-TEA][$ZnBr_3$] en la fabricación de electrodos para supercapacitores, mientras que Singh *et al*. [112] estudiaron las propiedades antimicrobianas de los complejos coloidales de sulfosuccinato de dioctilo y cafeína [Caf.][AOT] con lisozima.

En cuanto a los DES basados en cafeína, hasta la fecha solo se ha reportado un estudio en la literatura realizado por Benavides *et al*. [113] en el cual se sintetizó y caracterizó un DES a partir de cafeína protonada, etilenglicol y cloruro de zinc. La caracterización mediante FTIR, ^{1}H-NMR y TGA confirmó la formación de enlaces de hidrógeno y la interacción coordinativa entre los componentes, lo que sugiere una estabilidad estructural adecuada. Además, se realizaron simulaciones computacionales (COSMO-RS y AIMD) para analizar la distribución de carga y la estabilidad del sistema, encontrando que la cafeína protonada contribuye significativamente a la formación de redes de enlaces de hidrógeno.

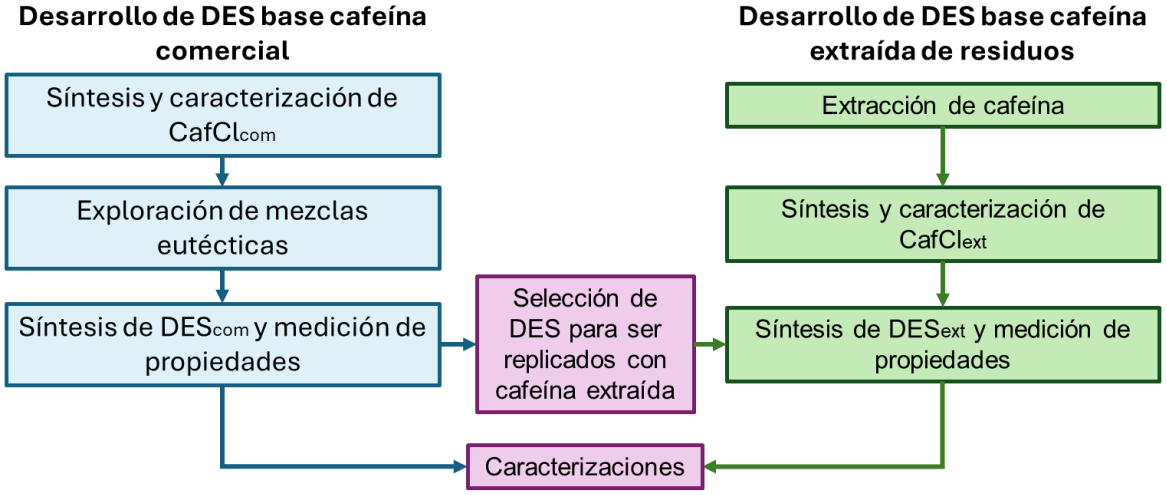
A pesar de estos avances, aún es necesario ampliar la investigación explorando diferentes combinaciones de HBD y HBA y sus propiedades, así como evaluar el impacto de la fuente de cafeína utilizada. En este sentido, la creciente preocupación por el aprovechamiento de los subproductos del proceso de beneficio del café plantea una oportunidad para desarrollar DES a partir de cafeína extraída de estos residuos. Este enfoque no solo responde a la necesidad de gestionar los residuos del café de manera más sostenible, sino también la optimización de su formulación y la evaluación de su desempeño en la eliminación de compuestos azufrados podrían consolidar a estos solventes como una alternativa ecológica y económicamente viable frente a los métodos convencionales de desulfuración.

3. Materiales y metodología

Debido a que el principal desafío de este proyecto radica en la baja cantidad de cafeína que se puede extraer de los residuos, se propone realizar la experimentación en dos etapas para optimizar su uso. El procedimiento se inicia con la síntesis y caracterización de la cafeína comercial ($CafCl_{com}$), seguida de la exploración de posibles mezclas eutécticas. A partir de estas, se lleva a cabo la síntesis de los DES_{com} y la medición de sus propiedades, con el fin de identificar aquellos sistemas con características más prometedoras para ser replicados con la cafeína extraída.

De manera paralela, se realiza la extracción de cafeína a partir de fuentes naturales, la cual es posteriormente sometida a síntesis y caracterización ($CafCl_{ext}$). Con este material se lleva a cabo la síntesis de los DES_{ext} y la correspondiente medición de propiedades. Finalmente, se llevan a cabo las caracterizaciones finales, que permiten evaluar la viabilidad de los sistemas desarrollados. La **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** sintetiza los pasos seguidos en la experimentación.

Figura 3-1: Metodología.



Fuente: Elaboración propia.

Los materiales empleados en esta investigación incluyen cafeína anhidra, adquirida de Sigma-Aldrich; etilenglicol y glicerol, ambos de grado analítico y obtenidos de Merck; polietilenglicol 400 de grado reactivo, también de Merck; y urea de grado reactivo de la misma compañía. Los cloruros metálicos utilizados fueron: cloruro de hierro (III) anhidro de grado reactivo de Sigma-Aldrich, cloruro de zinc al 97,0 % de ITW Reagents Panreac, cloruro de cobre (II) de grado analítico de Carlo Erba Reagents y cloruro de níquel (II) anhidro de grado reactivo de Sigma-Aldrich. Además, se emplearon etanol al 99,8% de ITW Reagents Panreac, ácido sulfúrico al 96,3 % de J.T. Baker y cloruro de sodio de grado analítico de Carlo Erba Reagents. Ninguno de los reactivos fue sometido a purificación adicional antes de su uso. La cascarilla del café fue suministrada por la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia -Comité de Cafeteros del Cesar, La Guajira y Bolívar del Municipio de Pueblo Bello, Cesar recibidas en febrero de 2024 y fue molida y secada antes de ser empleada.

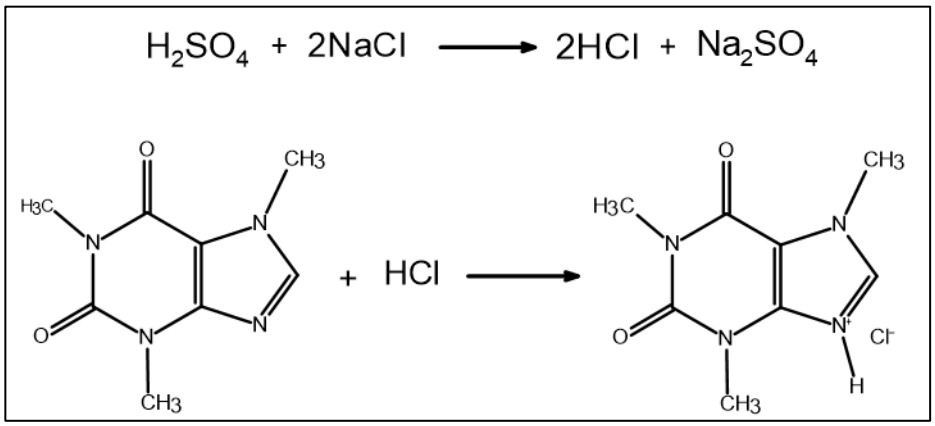
3.1 Desarrollo de DES base cafeína comercial

En esta primera etapa, se exploraron diversos sistemas eutécticos basados en clorhidrato de cafeína, sintetizado a partir de cafeína comercial. A continuación, se describen los procedimientos desde la activación de la cafeína hasta la síntesis de los sistemas eutécticos, junto con las caracterizaciones realizadas.

3.1.1 Síntesis y caracterización de $CafCl_{com}$

Para sintetizar el clorhidrato de cafeína, se siguió el procedimiento descrito en Benavides *et al.* [113]. El método consiste en burbujear cloruro de hidrógeno, generado a partir de una reacción entre ácido sulfúrico y cloruro de sodio, en una solución de cafeína disuelta en etanol anhidro a 60 °C. Este proceso continúa hasta la cristalización completa del clorhidrato de cafeína, siguiendo las reacciones químicas ilustradas en la

Figura 3-2: Reacciones involucradas en la síntesis de CafCl.



Fuente: Elaboración propia.

Los cristales de clorhidrato de cafeína se recuperaron mediante decantación y posterior secado a 50 °C durante 48 horas. Para confirmar la protonación de la cafeína, se empleó espectroscopía FTIR y termogravimetría (los detalles de los ensayos se describen en la **Sección 3.3**).

3.1.2 Exploración de mezclas eutécticas

Se prepararon dieciséis mezclas binarias empleando como HBD los compuestos etilenglicol (ETG), glicerol (GLI), urea y polietilenglicol (PEG), y como HBA los cloruros metálicos $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$ y $CuCl_2$ (véase **Tabla 3.1**). Para cada mezcla, se dispusieron 2 mL del HBD en tubos de ensayo y se adicionaron cantidades controladas del correspondiente HBA, con el fin de establecer relaciones molares HBD:HBA de 4:1, 2:1, 4:3 y 1:1.

Tabla 3.1: Mezclas eutécticas probadas.

Mezcla	HBD	HBA	Mezcla	HBD	HBA
1	etilenglicol	$FeCl_3$	**9**	urea	$FeCl_3$
2		$ZnCl_2$	**10**		$ZnCl_2$
3		$CuCl_2$	**11**		$CuCl_2$
4		$NiCl_2$	**12**		$NiCl_2$
5	glicerol	$FeCl_3$	**13**	polietilenglicol	$FeCl_3$
6		$ZnCl_2$	**14**		$ZnCl_2$
7		$CuCl_2$	**15**		$CuCl_2$
8		$NiCl_2$	**16**		$NiCl_2$

Una vez identificadas las combinaciones HBD-HBA que resultaron en la formación de un líquido homogéneo a temperatura ambiente, se procedió a la incorporación progresiva de la sal $CafCl_{com}$ en el sistema, en proporciones molares crecientes (0,03-0,06-0,09 etc.), hasta alcanzar el punto de saturación. Este procedimiento tuvo como objetivo determinar la cantidad máxima de $CafCl_{com}$ que puede ser incorporada en cada uno de los sistemas eutécticos binarios previamente obtenidos.

La síntesis de las mezclas eutécticas se realizó mediante ultrasonido asistido a 50 °C, tal como se describe en el estudio de Santana *et al*. [114]. A diferencia del método convencional de calentamiento y agitación, el uso de ultrasonido permite realizar múltiples síntesis simultáneamente, asegurando una temperatura homogénea.

3.1.3 Síntesis de DES_{com} y medición de propiedades

Inicialmente se sintetizaron 10 mL de las mezclas eutécticas binarias a relación molar HBA:HBD de 1:4 que lograron ser líquidas homogéneas y estables con CafCl a temperatura ambiente y se midió su viscosidad, densidad y temperatura de transición vítrea, propiedades especialmente relevantes para la desulfuración de combustibles.

La viscosidad fue determinada empleando un reómetro de aguja rotativa Brookfield RVDV-III ULTRA, acoplado a un controlador de temperatura THERMOSEL. Se utilizó un husillo de bajo volumen SC4-21 (capacidad de 7 mL y rango de medición entre 20 y 500000 cP) para evaluar el efecto de los diferentes HBD y HBA en las propiedades mecánicas de los sistemas eutécticos. Las mediciones se realizaron en un rango de temperatura de 20 a 100 °C, con incrementos de 8 °C y un tiempo de estabilización de 10 minutos entre cada medición, asegurando una distribución térmica homogénea en la muestra. Las curvas de viscosidad vs temperatura resultantes fueron linealizadas y ajustadas a los modelos empíricos Arrhenius y VFT (**Ecuaciones 3.1 y 3.3**) con el fin de determinar las energías de activación de flujo viscoso.

La densidad de los sistemas eutécticos se determinó empleando un picnómetro de 5 mL a una temperatura constante de 25 °C (temperatura ambiente). Debido a las limitaciones en la cantidad de muestra disponible, este ensayo se realizó sin réplicas.

La temperatura de transición vítrea se determinó mediante un procedimiento experimental desarrollado en este trabajo. Para ello, se utilizó un termómetro digital UT325 (UNI-T) y se enfriaron las muestras con nitrógeno líquido hasta alcanzar temperaturas inferiores a −80 °C, asegurando que los DES estuvieran completamente en estado sólido. Posteriormente, las muestras se sometieron a un calentamiento controlado mediante una celda Peltier estabilizada a −3 °C (ver **Figura 3-3**), con el objetivo de reducir gradientes térmicos y mejorar la precisión de la medición. La T_g se definió como la temperatura a la cual la sonda introducida en el sistema mostró un desplazamiento al aplicarse una tracción controlada, lo que se interpretó como el paso del estado vítreo a un estado viscoelástico o fluido.

Figura 3-3: Montaje para medición de T_g.

Fuente: Elaboración propia.

Los resultados viscosidad, densidad y temperatura de transición vítrea fueron analizados y contrastados con las propiedades de otros DES similares reportados en la literatura (ver **Tabla 3.2**) [51].

Tabla 3.2: Datos de viscosidad, densidad y T_g de DES basados en ETG, GLI y PEG.

HBD	HBA	HBA:HBD	Tg (K)	Densidad (g/cm^3)			Viscosidad (cP)		
				298 K	323 K	353 K	298 K	323 K	353 K
ETG	MTPB	1:4	223,81	1,23	1,21	1,19	109,80	19,70	1,80
ETG	BTPC	1:3	321,06	–	–	–	–	201,90	50,50
ETG	MTPB	1:3	248,65	1,25	1,23	1,21	176,80	52,70	20,00
ETG	ChCl	1:2	236,89	1,12	1,10	1,09	44,30	19,60	13,40
ETG	DEAC	1:3	248,96	1,10	1,09	1,07	37,30	21,20	10,80
ETG	BTPC	1:11	248,43	1,14	1,12	1,10	58,00	22,50	12,00
ETG	TBAB	1:2	248,22	1,07	1,05	1,03	179,00	45,20	25,10
ETG	NaCl	1:16	162,16	1,15	1,13	–	32,36	9,99	–
ETG	NaBr	1:6	172,28	1,31	1,29	–	64,43	17,24	–
ETG	NaI	1:4	177,23	1,50	1,47	–	81,23	20,08	–
ETG	TPAB	1:3	259,85	1,14	1,12	1,10	85,95	23,10	8,81
ETG	TPAB	1:4	249,75	1,14	1,12	1,10	55,00	17,38	6,91
ETG	TPAB	1:5	255,65	1,14	1,12	1,10	40,71	15,00	6,19
ETG	K_2CO_3	1:6	199,85	1,34	1,32	1,30	227,28	42,49	19,60
ETG	K_2CO_3	1:7	186,61	1,31	1,29	1,28	148,59	30,98	14,96
ETG	K_2CO_3	1:8	176,58	1,30	1,28	1,26	117,23	25,86	12,63
ETG	BTAC	1:3	-	1,06	1,05	1,03	327,90	54,40	22,20
GLI	MTPB	1:3	248,82	1,30	1,28	1,26	2783,00	274,00	68,00
GLI	BTPC	1:16	251,16	1,24	1,23	1,21	1363,00	240,00	57,00
GLI	ATPB	1:14	249,39	1,27	1,25	1,23	1027,00	137,00	34,00
GLI	ChCl	1:2	239,68	1,19	1,18	1,16	354,00	91,00	29,00
GLI	DEAC	1:2	249,12	1,17	1,16	1,14	433,00	108,00	34,00
GLI	TBAB	1:4	249,09	1,15	1,14	1,11	890,00	165,00	46,00
GLI	$MgCl_2$	1:3	307,65	–	–	–	1221,25	–	–
GLI	TPAB	1:2	258,15	1,19	1,17	1,15	1506,88	156,61	29,63
GLI	TPAB	1:3	257,05	1,21	1,19	1,17	884,66	126,98	29,63
GLI	TPAB	1:4	268,45	1,22	1,20	1,18	977,78	122,75	29,63
GLI	BTAC	1:3	–	1,13	1,11	1,10	–	359,20	97,00
GLI	K_2CO_3	1:4	229,45	1,48	1,46	1,44	28104,38	1400,00	200,00
GLI	K_2CO_3	1:5	219,74	1,45	1,43	1,41	18018,20	1417,58	177,97
GLI	K_2CO_3	1:6	215,39	1,42	1,41	1,39	5500,00	767,14	115,00
PEG 200	TBAB	2:1	–	1,11	–	–	260,00	–	–
PEG 200	TBAB	1:212	245,80	1,10	1,08	–	170,47	57,51	–
PEG 200	TBAB	1:305	-	249,80	1,10	1,08	–	115,88	39,59
PEG 400	TBAB	1:221	255,40	1,11	1,09	–	198,77	65,63	–
PEG 400	TBAB	1:299	264,60	1,11	1,09	–	157,14	49,01	–
PEG 600	TBAB	1:209	283,40	1,11	1,09	–	249,36	79,73	–
PEG 600	TBAB	1:314	290,30	1,11	1,09	–	182,32	60,74	–
PEG 600	TBAB	2:1	–	1,10	–	–	195,00	–	–

3.1.4 Selección del DES para ser replicado con cafeína extraída

Se seleccionó el sistema eutéctico binario que presentó las propiedades fisicoquímicas más favorables para su aplicación como solvente en procesos de desulfuración de combustibles. En particular, se priorizaron aquellos que permanecieron líquidos y homogéneos a temperatura ambiente, mostraron una viscosidad inferior a 100 cP a 60 °C y permitieron incorporar una relación molar superior a 0,25 de $CafCl_{com}$.

A partir del sistema seleccionado, se desarrolló una segunda etapa de síntesis en la que se variaron las relaciones molares con el propósito de determinar la influencia de este parámetro sobre las propiedades del DES.

Finalmente, se identificó la formulación que presentó las propiedades reológicas más adecuadas, la cual fue utilizada para incorporar diferentes proporciones de CafCl y evaluar su efecto sobre dichas propiedades. Este análisis permitió establecer las condiciones óptimas de preparación, con miras a una posterior replicación del sistema empleando cafeína recuperada de residuos generados durante el proceso de beneficio del café.

3.2 Desarrollo de DES base cafeína extraída de residuos

En esta segunda etapa, se analizó la influencia que el método de extracción de la cafeína (ya sea mediante solventes convencionales o mediante extracción con fluidos supercríticos, SFE) presenta en la síntesis CafCl a partir de cafeína extraída ($CafCl_{ext}$). Además, se evaluó la viabilidad de implementar $CafCl_{ext}$ en la síntesis de DES, así como el impacto de las impurezas extraídas proceso en las propiedades fisicoquímicas del producto final. Este análisis permitió valorar la viabilidad del uso de cafeína recuperada en la formulación de DES aplicables en procesos de desulfuración de combustibles.

3.2.1 Extracción de cafeína

La obtención de cafeína se llevó a cabo mediante dos metodologías distintas, con el objetivo de comparar la eficiencia y pureza del compuesto extraído según el método aplicado.

El **método 1** consistió en una hidrólisis básica seguida de una extracción líquido-líquido continua, utilizando una mezcla etanol:agua en proporción 50:50 (v/v) como fase extractante. Este procedimiento fue realizado en la sede La Paz de la Universidad Nacional, en el marco de una etapa preliminar del presente proyecto. Como resultado, se obtuvo un total de 5 gramos de extracto seco, con una concentración estimada de cafeína de 864 ± 2 mg por gramo de extracto. La descripción detallada del protocolo experimental se encuentra en el **Anexo 1**.

El **método 2** se basó en un proceso de extracción con dióxido de carbono en condiciones supercríticas. La extracción se llevó a cabo a una presión de 350 bar y una temperatura de 50°C, durante un período de 4 horas. Se utilizó un flujo constante de CO_2 de 9 kg/min, junto con un cosolvente compuesto por una mezcla etanol:agua (50:50 v/v), introducido a una tasa de 1 kg/min.

3.2.2 Síntesis y caracterización de $CafCl_{ext}$

Para la síntesis de CafCl en esta etapa, se empleó el mismo procedimiento descrito en la primera fase, utilizando en este caso los extractos secos como materia prima obtenidos tanto por los métodos 1 y 2. En este caso, tanto la cafeína extraída como el producto de la reacción fueron caracterizados mediante espectroscopía FTIR-ATR con el objetivo de confirmar la activación de la cafeína y un análisis ^{1}H-RMN para darle trazabilidad a las impurezas. (los detalles de los ensayos se describen en la **Sección 3.3**).

3.2.3 Síntesis de DES_{ext} y medición de propiedades

El DES seleccionado en la etapa 1 fue replicado empleando como materia prima el producto obtenido a partir de la síntesis con cafeína extraída por ambos métodos. Posteriormente, se midieron y compararon las propiedades fisicoquímicas de los DES formulados con cafeína comercial y con cafeína extraída, con el propósito de evaluar el impacto de las impurezas provenientes del proceso de extracción sobre dichas propiedades.

3.3 Caracterizaciones

Como se mencionó anteriormente, para confirmar la protonación de la cafeína comercial y extraída, se empleó un análisis espectroscópico infrarrojo mediante la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada) utilizando un espectrómetro Nicolet iS10 de Thermo Fisher Scientific. Para las mediciones, se emplearon 16 escaneos de muestra y 16 escaneos de fondo, lo que asegura la repetibilidad y precisión del análisis. La resolución del espectro se configuró en 4000 cm^{-1}, permitiendo la identificación precisa de los picos. La ganancia de muestra se estableció en 1,0. La velocidad óptica utilizada fue de 0,4747, lo que permite obtener un buen equilibrio entre resolución y tiempo de adquisición. Además, se utilizó una apertura de 80,00 para obtener un espectro representativo de la muestra.

Por otra parte, tanto el extracto de cafeína como el derivado CafCl utilizado en la formación del DES fueron caracterizados mediante espectroscopía ^{1}H-RMN, como se mencionó anteriormente. Adicionalmente, se aplicó la misma técnica de caracterización a la mezcla eutéctica binaria y al sistema ternario (DES con CafCl incorporado), con el fin de analizar las interacciones intermoleculares presentes en el sistema. Estas interacciones fueron evaluadas a través de los desplazamientos químicos observados en los espectros, permitiendo inferir la naturaleza de los enlaces y asociaciones moleculares que contribuyen a la formación y estabilidad del DES.

La caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de protones se realizó en un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Entre los parámetros fundamentales empleados se encuentran el ancho de irradiación, que se desarrolló en 20 ppm, y el número de puntos compilados, fijado en 64. El número de barridos fue de 16, con 2 barridos no recolectados. En cuanto a la duración de los experimentos, se utilizó un tiempo de experimentación de 0,25 horas. La temperatura del ensayo se mantuvo a 25 °C y el ángulo de vuelo (β) se desarrolló en 30 grados.

El análisis termogravimétrico se realizó sobre muestras del extracto de cafeína y del derivado $CafCl_{ext}$, con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica. Asimismo, se aplicó esta técnica a los DES formulados con cafeína de grado comercial y con cafeína extraída, con el fin de comparar su comportamiento térmico y determinar la temperatura de

operación más adecuada para procesos de desulfuración, así como para otras aplicaciones potenciales.

Los ensayos fueron llevados a cabo en un TGA/DSC Mettler Toledo, utilizando un crisol de alúmina con una capacidad de 150 µL. El ensayo se realizó bajo una atmósfera inerte de nitrógeno, con un flujo constante de gas de 20 mL/min. El programa térmico consistió en una etapa isotérmica inicial a 40 °C durante los primeros 30 minutos, seguida de una rampa de calentamiento lineal de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 400 °C. Finalmente, se mantuvo una etapa de estabilización isotérmica a 400 °C durante 10 minutos, con el fin de asegurar la finalización completa de los procesos de descomposición térmica.

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) resulta fundamental para caracterizar y comparar de los DES sintetizados a partir de cafeína comercial y extraída. Para este estudio, los ensayos se realizaron en un calorímetro Q100 V9.9 Build 303, siguiendo un protocolo que consistió en una rampa de temperatura desde –80 °C hasta 100 °C, lo cual permitió identificar con precisión el efecto de las impurezas en la T_g de las dos formulaciones.

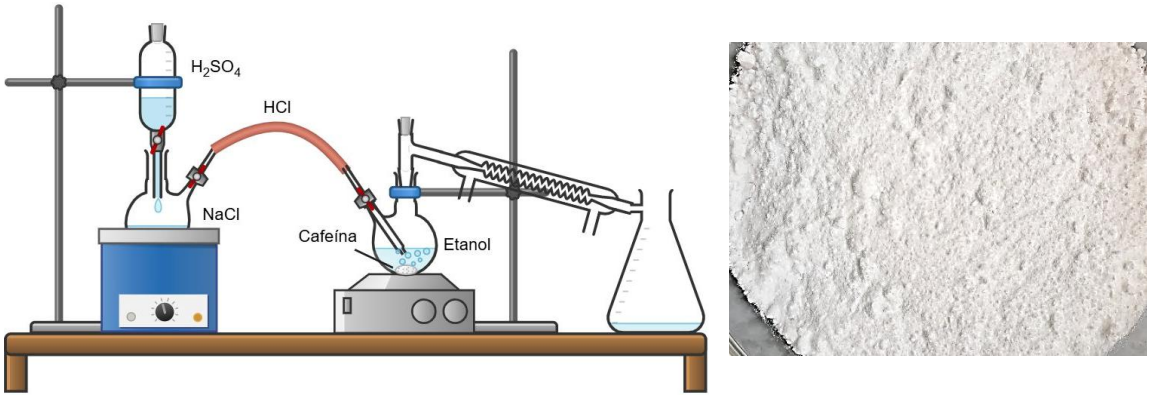
4. Resultados y discusión

4.1 Desarrollo de DES base cafeína comercial

4.1.1 Síntesis y caracterización de $CafCl_{com}$

Para la síntesis del CafCl se emplearon inicialmente 25 g de cafeína la cual se disolvió de forma parcial en 500 mL de etanol y se burbujeó $HCl_{(g)}$ proveniente de la reacción de NaCl y H_2SO_4 empleando el montaje de la **Figura 4-1**. Como resultado, se obtuvieron 25,3 g de producto, alcanzando un rendimiento del 85,2 %. El producto final fue un polvo muy fino de color blanco como la cafeína de partida.

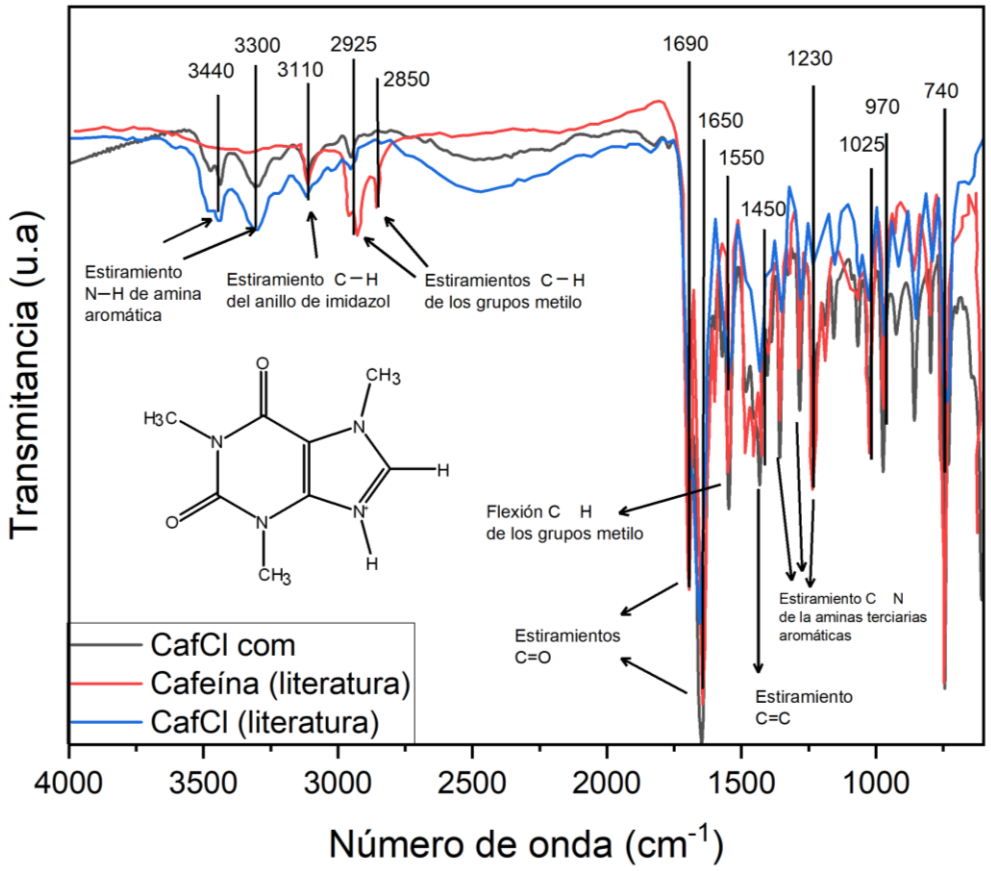
Figura 4-1: Montaje empleado y el producto de la síntesis de CafCl.



Fuente: Elaboración propia

El espectro de FTIR realizado al CafCl obtenido a partir de cafeína comercial (ver **Figura 4-2**) se contrasta con dos espectros, el primero (línea roja) corresponde al espectro de la cafeína reportado en bases de datos (58-08-2 | CAS DataBase de Chemboook [115]). El segundo (línea azul), corresponde a un líquido iónico a base de clorhidrato de cafeína y $FeCl_3$ reportado en el estudio realizado por Salami *et al*. [109].

Figura 4-2: Análisis FTIR de $CafCl_{com}$ frente a espectros reportados en la literatura.



Fuente: Elaboración propia.

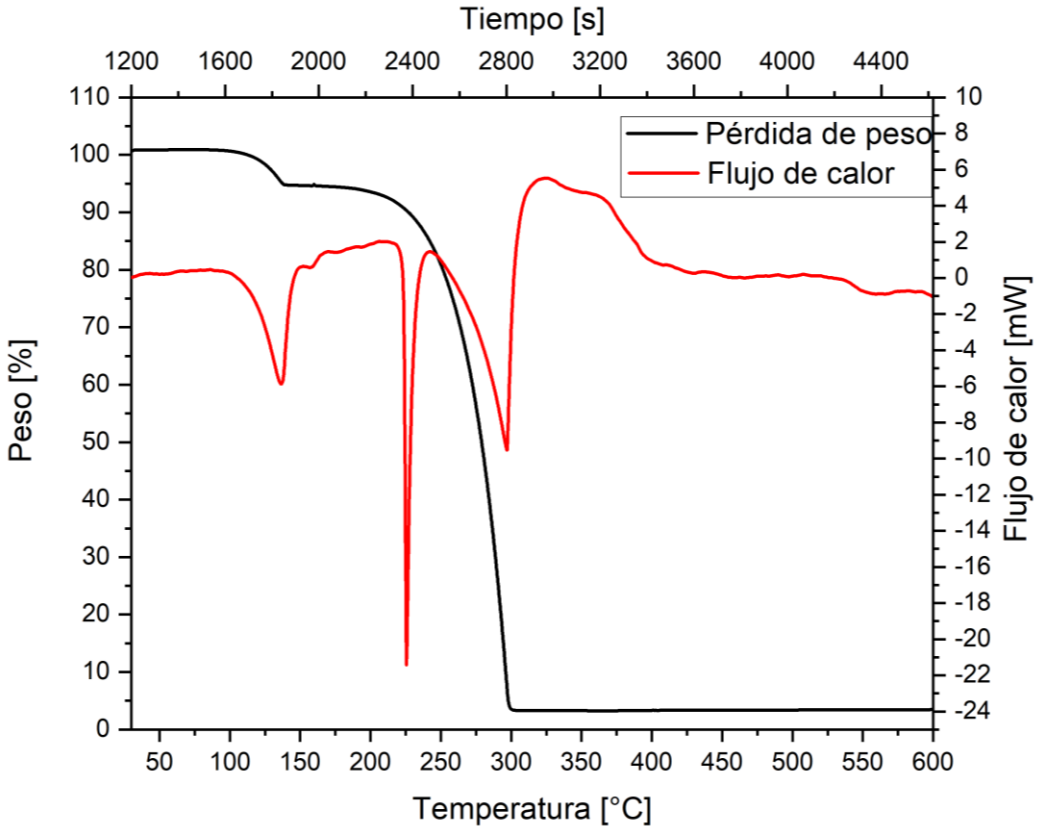
Como se puede observar, en la región comprendida entre 3600 y 3000 cm^{-1}, aparecen nuevas bandas en los espectros del CafCl (tanto sintetizado como reportado), ausentes en el espectro de la cafeína pura. De manera particular, la banda centrada en 3430 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento N–H correspondientes a la amina secundaria aromática, coherentes con la protonación de los nitrógenos presentes en el sistema purínico. Esta asignación es respaldada por John Coates [116], quien establece que tales vibraciones se localizan típicamente alrededor de 3450 cm^{-1}.

Adicionalmente, se evidencia una banda ancha centrada en 3300 cm^{-1}, que puede estar asociada a modos vibracionales adicionales del grupo N–H o a la formación de enlaces de hidrógeno, facilitados por el entorno polar de la sal. Esta hipótesis se ve reforzada por la ligera disminución en la intensidad, en comparación con la cafeína pura, de las señales ubicadas en 2925 y 2850 cm^{-1}.

En la región de 1750–500 cm^{-1}, correspondiente a los modos de estiramiento de los grupos carbonilo (C=O), dobles enlaces C=N y C=C, se mantienen las señales características de la cafeína, lo que sugiere que la estructura base de la molécula no sufre ruptura o hidrólisis durante el proceso de protonación.

En el análisis combinado TGA-DSC (**Figura 4-3**) se distinguen dos eventos térmicos principales. El primero ocurre entre los 100 °C y 150 °C, donde el TGA registra una pérdida de masa de aproximadamente 5,5 %. Este evento se asocia con la descomposición parcial del CafCl, atribuida a la liberación de una molécula de HCl como resultado de la ruptura del enlace formado durante la protonación. De forma complementaria, el DSC muestra en este rango un pico endotérmico, lo que confirma que el proceso involucra absorción de energía, coherente con la eliminación de un volátil como el HCl.

Figura 4-3: Análisis termogravimétrico acoplado a DSC del $CafCl_{com}$.



Fuente: Elaboración propia.

El segundo evento térmico significativo tiene lugar alrededor de los 200 °C, donde el TGA indica una pérdida de masa cercana al 100 %. Este fenómeno corresponde a la sublimación de la cafeína, cuyo punto de sublimación reportado en la literatura es de aproximadamente 178 °C [117]. La señal endotérmica intensa observada en el DSC en este intervalo respalda este proceso, evidenciando la absorción de energía necesaria para la transición de fase. La completa desaparición de masa confirma que, tras la liberación inicial de HCl, el producto remanente es únicamente cafeína. Adicionalmente, la nitidez del pico de sublimación y la ausencia de transiciones adicionales en el DSC sugieren la inexistencia de impurezas o productos secundarios en cantidades significativas, reforzando así la alta pureza del clorhidrato de cafeína comercial obtenido en el proceso de síntesis.

La estabilidad térmica observada hasta los 100 °C es un indicativo positivo para el uso de clorhidrato de cafeína en procesos donde se requieren temperaturas bajas. Sin embargo, esta pequeña pérdida de masa sugiere que es importante controlar las condiciones de almacenamiento y procesamiento, ya que el clorhidrato podría comenzar a descomponerse y perder su efectividad si es expuesto a temperaturas elevadas durante largos periodos.

Tanto la presencia de bandas atribuibles a enlaces N–H como la pérdida de masa a los 100 °C, representan una evidencia fundamental para confirmar la formación del $CafCl_{com}$. La nitidez y prominencia de estas señales sugiere un proceso de protonación altamente eficiente, congruente con el elevado rendimiento de síntesis obtenido. Estos resultados no solo corroboran la estructura esperada del CafCl, sino que además validan su idoneidad para ser empleado como precursor en la formulación de DES, en los cuales la mayor solubilidad y capacidad de enlace por puentes de hidrógeno del CafCl podrían favorecer la interacción selectiva con compuestos azufrados durante procesos de extracción.

4.1.2 Exploración de mezclas eutécticas

En la **Tabla 4.1** se presentan diferentes combinaciones de HBA y HBD, evaluadas según su capacidad para formar soluciones líquidas homogéneas a temperatura ambiente. La obtención de estas soluciones implica que los componentes interactúan eficazmente a través de enlaces de hidrógeno, dando lugar a un sistema único, uniforme y estable. Para

una interpretación más clara, se emplean símbolos de verificación verde (✓) y de cruces rojas (✗), que señalan, respectivamente, si la combinación analizada consiguió o no generar una solución homogénea.

Tabla 4.1: Resultados de las mezclas eutécticas.

HBD	HBA	Relaciones molares			HBD	HBA	Relaciones molares		
		4:1	2:1	4:3			4:1	2:1	4:3
Etilenglicol	$FeCl_3$	✓	✓	✓	Urea	$FeCl_3$	✗	✗	✗
	$ZnCl_2$	✓	✓	✓		$ZnCl_2$	✓	✗	✗
	$NiCl_2$	✗	✗	✗		$NiCl_2$	✗	✗	✗
	$CuCl_2$	✓	✓	✗		$CuCl_2$	✗	✗	✗
Glicerol	$FeCl_3$	✓	✗	✗	Polietilenglicol	$FeCl_3$	✓	✓	✓
	$ZnCl_2$	✓	✗	✗		$ZnCl_2$	✓	✓	✓
	$NiCl_2$	✗	✗	✗		$NiCl_2$	✗	✗	✗
	$CuCl_2$	✓	✗	✗		$CuCl_2$	✓	✓	✓

Fuente: Elaboración propia.

El ETG actúa como HBD gracias a sus dos grupos hidroxilo (-OH), que le permiten establecer redes estables de enlaces de hidrógeno. Esta característica explica su capacidad para formar soluciones líquidas homogéneas con la mayoría de las sales metálicas evaluadas, con excepción de $NiCl_2$. En este caso, la separación de fases o cristalización puede atribuirse a la fuerte tendencia del Ni^{2+} ($[Ar]3d^8$) a establecer interacciones de coordinación con los oxígenos del ETG. Estas interacciones compiten con la red de enlaces de hidrógeno y la perturban, impidiendo la formación de un sistema homogéneo. En contraste, la capacidad del ETG para mantener soluciones líquidas con $FeCl_3$ y $ZnCl_2$ sugiere que, en estos casos, las interacciones entre los cationes metálicos y el ETG son menos disruptivas para la red líquida del sistema eutéctico.

De manera similar al ETG, el GLI posee múltiples grupos hidroxilo, lo que le confiere una alta capacidad para establecer enlaces de hidrógeno. Gracias a ello, puede formar soluciones líquidas homogéneas con la mayoría de los haluros metálicos estudiados,

excepto con $NiCl_2$. La incapacidad de este sistema para permanecer líquido se explica de forma análoga al caso del ETG: las interacciones coordinativas del Ni^{2+} con los oxígenos del GLI favorecen la separación de fases. No obstante, el GLI sí logra mantener homogeneidad en presencia de $FeCl_3$, $ZnCl_2$ y $CuCl_2$, lo que indica que, al menos a bajas relaciones molares, las interacciones de estos cationes no son lo suficientemente intensas como para desestabilizar la red de enlaces de hidrógeno.

Por su parte, la urea, que actúa como HBD a través de sus dos grupos amino ($-NH_2$), muestra un comportamiento particular. Aunque logra formar soluciones líquidas homogéneas con $ZnCl_2$, no lo consigue con $FeCl_3$ ni con otros haluros. Esta discrepancia puede deberse a la elevada acidez de Lewis del Fe^{3+} ($[Ar]3d^5$), que lo hace muy propenso a establecer interacciones fuertes con los grupos carbonilo y amino de la urea. Dichas interacciones no favorecen un estado líquido estable, sino más bien la formación de una fase sólida o cristalina. En la **Figura 4-4** se aprecia que, en el caso de $FeCl_3$, el resultado no es una solución líquida, sino un sólido de aspecto pastoso producto de una reacción altamente exotérmica.

Figura 4-4: Producto de la reacción de la urea con $FeCl_3$.

Fuente: Elaboración propia.

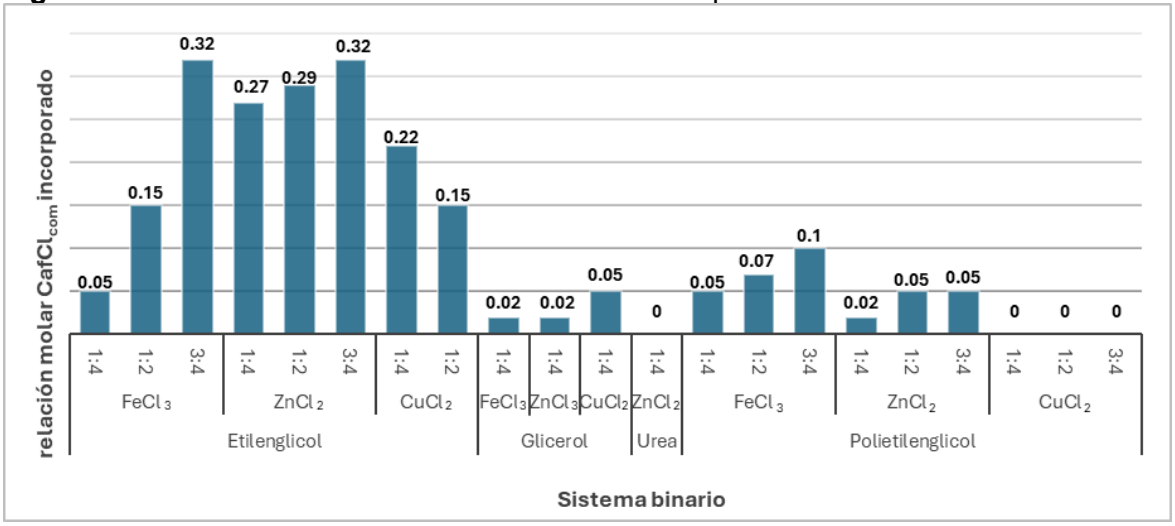
El PEG, al tener cadenas más largas con múltiples unidades de óxido de etileno, también se comporta como un excelente HBD. Es capaz de formar sistemas líquidos homogéneos con todas las sales evaluadas, excepto con $NiCl_2$. Esto sugiere que, al igual que en los casos anteriores, los iones Ni^{2+} interfieren en la estructura líquida del PEG, promoviendo

una separación de fases o la formación de una estructura cristalina. Sin embargo, las interacciones con $FeCl_3$, $ZnCl_2$ y $CuCl_2$ permiten la formación de mezclas homogéneas, lo que resalta la versatilidad del PEG como componente en la síntesis de solventes eutécticos profundos.

Al evaluar el comportamiento de $FeCl_3$ y $ZnCl_2$, es evidente que ambos haluros metálicos tienen un rendimiento muy similar en términos de formación de líquidos homogéneos. La única excepción notable es que el $FeCl_3$ no forma una mezcla homogénea con urea, mientras que $ZnCl_2$ sí lo hace. Este resultado puede deberse a la mayor acidez de Lewis del Fe^{3+} en comparación con el Zn^{2+}, lo que genera interacciones más fuertes con la urea y, por lo tanto, induce una cristalización o separación de fases. En todos los demás casos, $FeCl_3$ y $ZnCl_2$ muestran un comportamiento comparable, lo que indica que ambos tienen un buen potencial para ser utilizados en la formación de DES.

Con estas mezclas eutécticas se procedió a realizar las pruebas de incorporación de $CafCl_{com}$. En la **Figura 4-5**, se muestra un gráfico de barras donde se compara la cantidad de $CafCl_{com}$ que se incorporó en cada DES binario a 50 °C.

Figura 4-5: Cantidad de clorhidrato de cafeína incorporado en cada DES binario.



Fuente: Elaboración propia.

Los resultados muestran una variabilidad significativa en la capacidad de incorporación de $CafCl_{com}$ en función del tipo de HBD y la relación molar con el HBA. El ETG resultó ser el

HBD más efectivo, especialmente cuando se combinó con $ZnCl_2$ y $FeCl_3$, alcanzando la mayor capacidad de incorporación de $CafCl_{com}$ en la proporción 0,32:3:4 para ambos haluros. Este comportamiento puede explicarse por la capacidad del ETG para formar redes de enlaces de hidrógeno más robustas, favoreciendo la solubilización de $CafCl_{com}$ en el sistema.

Por otro lado, el GLI mostró una capacidad de incorporación considerablemente menor, con valores máximos en los sistemas $FeCl_3$ y $ZnCl_2$ en la relación molar 0,05:1:2. La alta viscosidad del GLI a 50 °C podría haber limitado su capacidad de interacción con los haluros metálicos, reduciendo la solubilización del $CafCl_{com}$.

El PEG, a pesar de tener una estructura más flexible que el GLI, también mostró una baja capacidad de incorporación, con valores máximos de $CafCl_{com}$ en la proporción 0,1:3:4 con $FeCl_3$. Esto sugiere que, aunque su flexibilidad podría permitir más interacciones, su mayor peso molecular podría estar dificultando la solubilización eficiente del $CafCl_{com}$.

La única mezcla eutéctica binaria que formó un DES con la urea, no logró incorporar $CafCl_{com}$, posiblemente debido a su alta viscosidad, por lo que no se tuvo en cuenta en el estudio de propiedades.

Finalmente, el $CuCl_2$ resultó ser el haluro metálico menos efectivo en cuanto a la incorporación de $CafCl_{com}$, independientemente del HBD utilizado. El valor máximo de incorporación fue con ETG en la proporción 0,22:1:2, lo que sugiere que las interacciones entre $CuCl_2$ y los HBD son menos favorables para disolver el $CafCl_{com}$.

4.1.3 Síntesis de DEScom y medición de propiedades

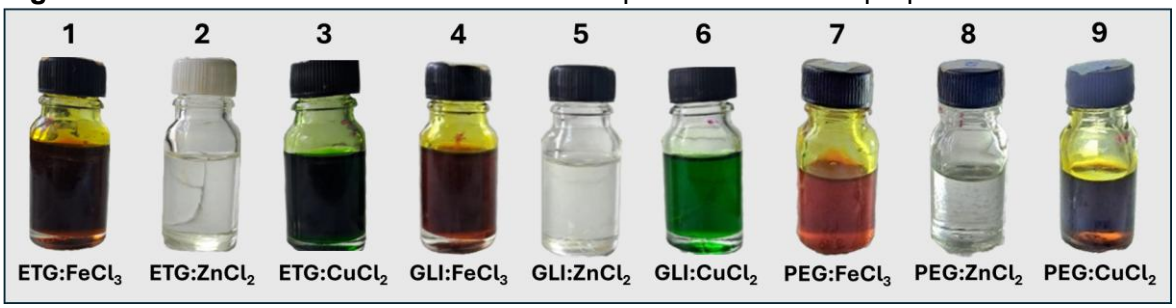
En este estudio se evaluó la influencia de diversas variables del sistema, tales como el tipo de HBD, la naturaleza del haluro metálico, la relación molar entre ambos componentes, así como la incorporación de $CafCl_{com}$, sobre las propiedades fisicoquímicas de DES.

4.1.3.1 Efecto del HBA y HBD en las propiedades

Inicialmente, se sintetizaron 10 ml de las nueve combinaciones que lograron formar DES a temperatura ambiente (ver **Figura 4-6**), para lo cual se empleó una relación molar fija de

4HBD:1MCl_x. Luego se analizó el efecto de la composición en parámetros como la viscosidad, densidad, y el punto de transición vítrea de los sistemas formados.

Figura 4-6: Fotos de los DES seleccionados para el estudio de propiedades.



Fuente: Elaboración propia.

- **Viscosidad:**

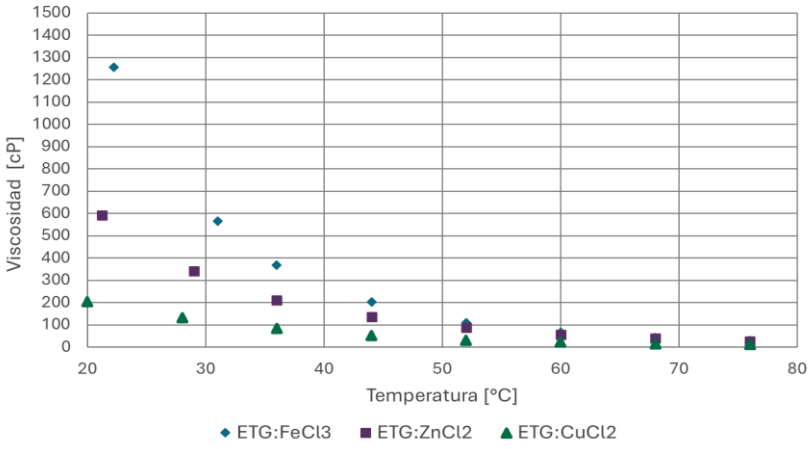
La **Figura 4-7** muestra la evolución de la viscosidad en función de la temperatura para los DES formulados.

De manera general, en las tres gráficas se observa una clara tendencia decreciente de la viscosidad con el aumento de la temperatura, un comportamiento típico de los sistemas eutécticos, asociado con la disminución de las fuerzas intermoleculares y el aumento de la energía cinética de las moléculas [51]. También se puede observar que la magnitud de la viscosidad y su sensibilidad térmica dependen significativamente tanto del HBD como del HBA empleados, no obstante, todos los sistemas disminuyen su viscosidad considerablemente después de los 60°C alcanzando valores inferiores a 150 cP (con excepción del GLI:$FeCl_3$).

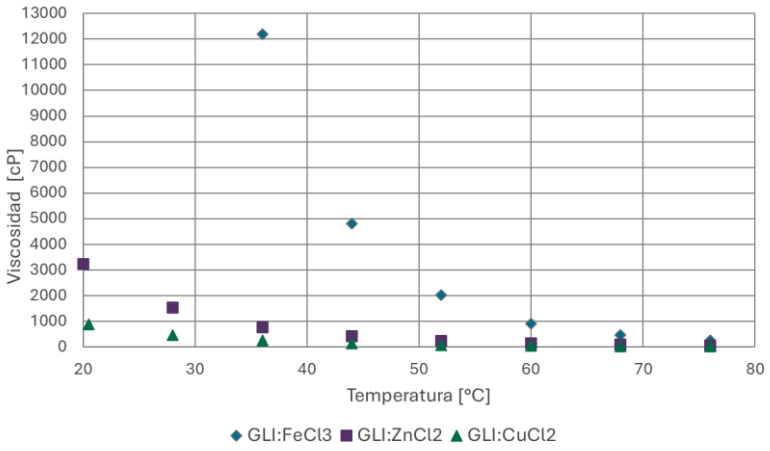
En comparación con los DES reportados de la literatura (**Tabla 3.2**)**,** los sistemas sintetizados en este trabajo a partir de ETG y $FeCl_3$ presentaron viscosidades notablemente superiores respecto a la mayoría de los DES previamente estudiados [51]. Mientras que la viscosidad promedio de los sistemas basados en ETG reportados en la literatura es de 97,6 cP a 25 °C, con una desviación estándar de 45,2 cP, el sistema ETG:$FeCl_3$ alcanzó un valor de 1194,0 cP, lo cual representa un incremento superior a un orden de magnitud.

Figura 4-7: Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de diferentes sistemas binarios estudiados.

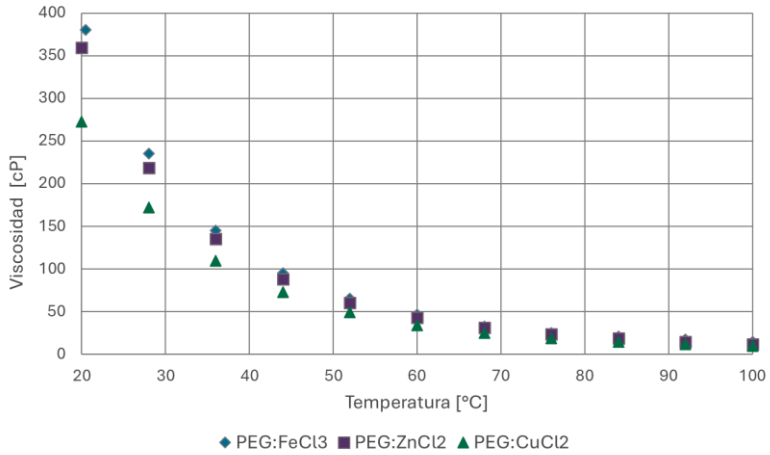
A)



B)



C)



Fuente: Elaboración propia.

Por su parte, los sistemas con $ZnCl_2$ mostraron viscosidades considerablemente más bajas en comparación con el sistema con hierro (157,3 cP), pese a esto, aún presenta viscosidad similar a los DES más viscosos reportados, como los sistemas 1ETG:3BTAC (327,9 cP) y 1ETG:6K_2CO_3 (227,3 cP). En cuanto al $CuCl_2$, los valores de viscosidad obtenidos (132,2 cP) se sitúan dentro del rango promedio para los DES con ETG.

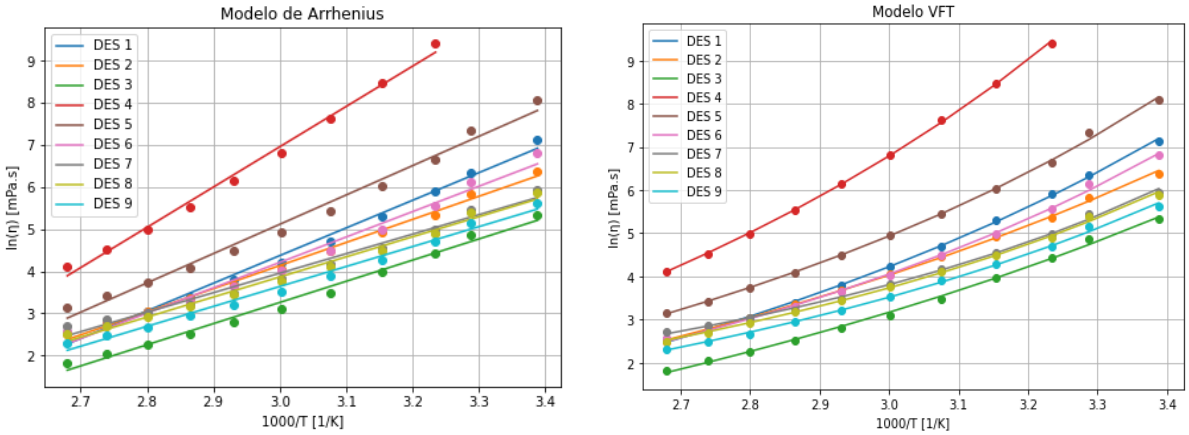
Una tendencia similar se observa en los sistemas basados en GLI, donde se reportan viscosidades promedio significativamente más altas (4541,2 ± 8197,1 cP), con valores extremos que superan los 28000 cP en mezclas con K_6CO_3. En este contexto, los sistemas GLI:$FeCl_3$ (12183 cP), GLI:$ZnCl_2$ (1533,0 cP) y GLI:$CuCl_2$ (461,8 cP) se ubican dentro del rango esperado para este tipo de sistemas, siendo consistentes con los altos valores de viscosidad característicos de GLI como HBD.

En el caso de los DES basados en PEG de bajo peso molecular (PEG 200–600), cuyas viscosidades promedio alcanzan 191,1 ± 47,1 cP, los valores obtenidos para los sistemas con $FeCl_3$ (235,0 cP), $ZnCl_2$ (218,8 cP) y $CuCl_2$ (172,0 cP) coinciden estrechamente con los valores esperados a partir de los datos de referencia. Este comportamiento sugiere una menor sensibilidad de los sistemas basados en PEG a la naturaleza del haluro metálico empleado, posiblemente debido a la alta flexibilidad de la cadena polimérica y a su baja polaridad relativa frente a otros HBD como GLI.

Además, este comportamiento está relacionado con la ecuación tipo Arrhenius (**Ecuación 4.1**) o Vogel–Fulcher Tammann (**Ecuación 4.3**). En la **Figura 4-8** se presentan los ajustes de cada modelo a los datos experimentales. La **Fuente:** Elaboración propia.

Tabla 4.2 recopila los parámetros ajustados a partir de los modelos para describir el comportamiento viscoso de los nueve DES. El objetivo es evaluar la idoneidad de ambos modelos para representar la dependencia de la viscosidad con la temperatura en estos sistemas.

Figura 4-8: Ajuste de los modelos Arrhenius y VFT a los datos de viscosidad obtenidos.



Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.2: Parámetros de ajuste de los modelos Arrhenius y VFT.

DES		Modelo de Arrhenius			Modelo VFT			
HBD	HBA	A [mPa.s]	E_a[1] [kJ/mol]	R^2	A_0 [mPa.s]	B [K]	T_g [K]	R^2
ETG	$FeCl_3$	-15,327	54,599	0,991	-3,891	1164,270	190	0,999
	$ZnCl_2$	-12,322	45,613	0,995	-4,189	1411,905	162	0,999
	$CuCl_2$	-11,823	41,803	0,989	-3,021	878,429	191	0,997
GLI	$FeCl_3$	-21,759	79,589	0,994	-3,753	1246,383	215	0,999
	$ZnCl_2$	-15,776	57,904	0,988	-2,869	1025,971	202	0,999
	$CuCl_2$	-13,882	50,144	0,984	-2,198	763,347	211	0,999
PEG	$FeCl_3$	-9,946	38,528	0,982	-0,882	566,104	213	0,997
	$ZnCl_2$	-10,441	39,651	0,989	-1,824	760,500	197	0,999
	$CuCl_2$	-10,568	39,377	0,990	-2,320	839,694	190	0,998

[1] Viene de multiplicar la pendiente de la recta por la constante de los gases ideales R=8,3145 $[J(mol\ K)^{-1}]$.

Fuente: Elaboración propia.

El análisis del coeficiente de determinación (R^2) indica que el modelo de VFT describe con mayor precisión el comportamiento reológico de los sistemas estudiados. Este comportamiento es coherente con la naturaleza altamente estructurada de los DES, cuya viscosidad presenta una dependencia no lineal con la temperatura, especialmente en rangos amplios. Dado que el modelo VFT incorpora un parámetro adicional (la constante B asociada a un comportamiento de tipo vítreo), permite una representación más flexible y precisa de la disminución exponencial no ideal observada en estos líquidos complejos.

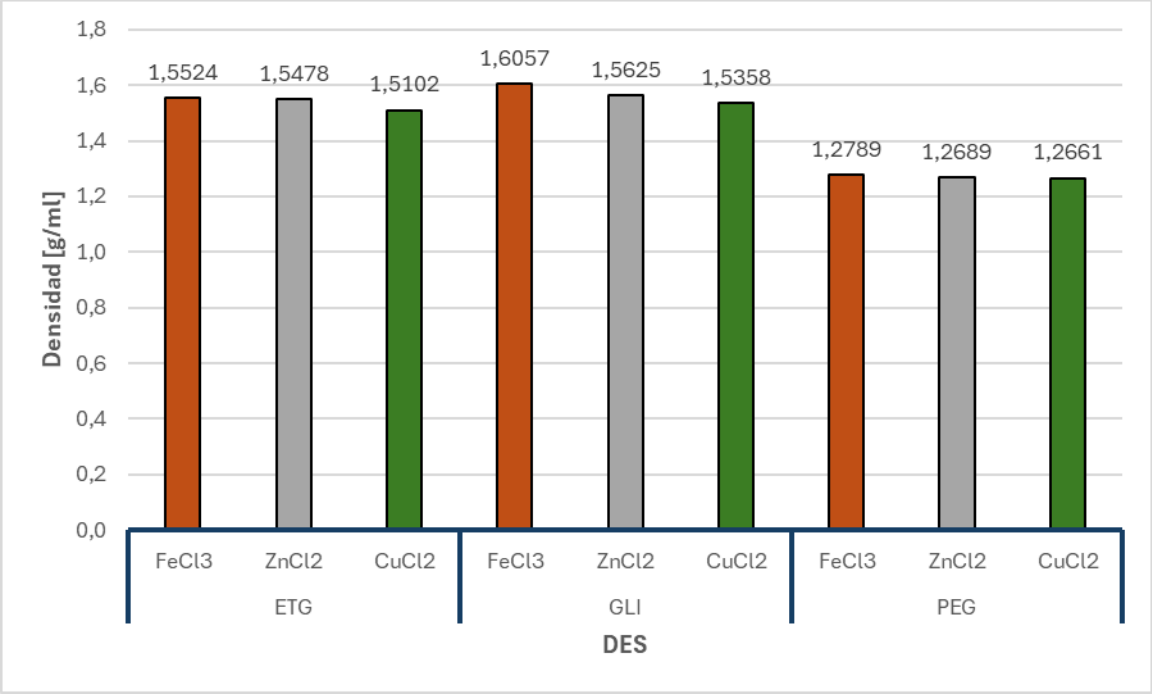
Los parámetros de ajuste obtenidos para los distintos DES evaluados en este estudio muestran buena concordancia con los reportados en la literatura para sistemas eutécticos

similares. Por ejemplo, Ijardar *et al.* [118] modelaron la dependencia de la viscosidad con la temperatura en DES formulados con bromuro de tetrabutilamonio y PEG 400 utilizando el modelo de Arrhenius, obteniendo A = -8,548 mPa·s, E_a = 34,223 kJ/mol y un coeficiente de determinación R^2 = 0,998. De forma complementaria, Pei *et al.* [119] evaluaron diversos DES basados en PEG y ajustaron los datos experimentales tanto al modelo de Arrhenius como VFT, reportaron para un sistema específico los siguientes parámetros: A = -10,26 mPa·s, Ea = 38,9 kJ/mol, A_0 = -0,9420 mPa·s y B = 576 K, con coeficientes de determinación de 0,9914 y 0,9999, respectivamente. Por otro lado, Yadav *et al.* [120] aplicaron el modelo VFT a un DES compuesto por ChCl y GLI, obtuvieron parámetros A_0 = -2,4846 mPa·s, B = 1036,2157 K y un excelente ajuste con R^2= 0,9999. Estos resultados refuerzan la validez de los resultados obtenidos y de los modelos aplicados en este estudio.

- **Densidad:**

A partir de la **Figura 4-9**, que muestra la densidad de diferentes DES en función de la combinación de haluros metálicos y HBD, se pueden hacer varias observaciones importantes.

Figura 4-9: Densidad de los sistemas binarios estudiados a 25 °C.



Fuente: Elaboración propia.

Aunque la variación en las densidades entre los sistemas analizados no es drásticamente amplia, se evidencia una clara dependencia del tipo de HBD utilizado. De manera consistente con el comportamiento viscoso, los sistemas basados en GLI exhiben la mayor densidad promedio (1,5680 ± 0,035 g/mL), seguidos por aquellos formulados con ETG (1,5368 ± 0,023 g/mL) y, finalmente, por los sistemas con PEG 400, que presentan las densidades más bajas del conjunto (1,2713 ± 0,0067 g/mL) [51]. Esta tendencia puede atribuirse a diferencias estructurales y de polaridad entre los HBD, así como a la capacidad de formar redes de enlace de hidrógeno más compactas y eficientes, particularmente en el caso del GLI.

La tendencia decreciente en la densidad al pasar de $FeCl_3$ hacia $CuCl_2$ puede interpretarse a partir de características estructurales y electrónicas de los cationes metálicos. El Fe^{3+} posee un radio iónico menor y una mayor densidad de carga en comparación con Cu^{2+} y Zn^{2+}, lo que favorece un empaquetamiento más compacto de la red líquida. Por el contrario, los cationes de mayor tamaño y menor acidez de Lewis (Cu^{2+} y Zn^{2+}) generan interacciones coordinativas menos intensas, dando lugar a estructuras más abiertas y, en consecuencia,

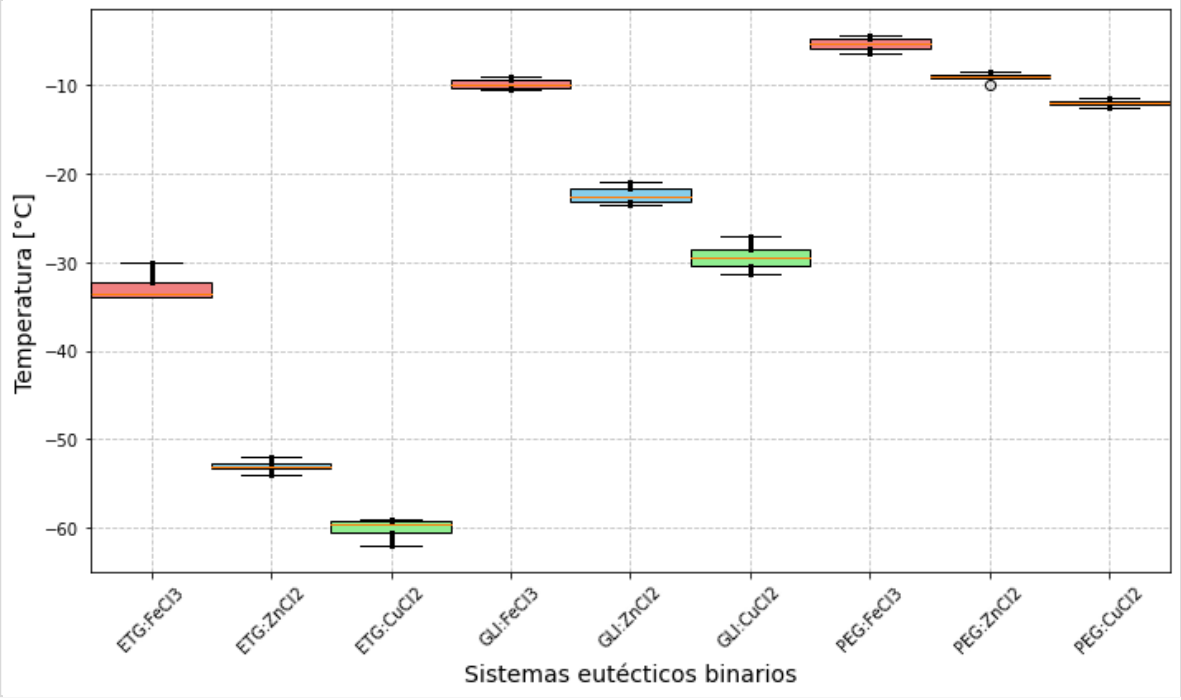
con menor densidad. De este modo, la transición desde un catión pequeño y fuertemente coordinante (Fe^{3+}) hacia cationes más grandes y menos rígidos (Cu^{2+} y Zn^{2+}) conduce a una reducción sistemática del grado de compactación estructural, lo que explica la disminución de densidad observada experimentalmente.

En comparación con datos previamente reportados en la literatura, Abbott *et al.* [47] informaron una densidad de 1,45 g/mL para un sistema ETG:$ZnCl_2$ con relación molar 1:4, valor que difiere en aproximadamente un 6 % del obtenido experimentalmente en este estudio. Esta discrepancia podría estar asociada, entre otros factores, a las diferencias en la temperatura de medición (3 °C), así como a la pureza de los reactivos o al método de síntesis que afectan la densidad del líquido eutéctico [47].

- **Temperatura de transición vítrea**

La gráfica presentada en la **Figura 4-10** muestra T_g de diferentes DES binarios estudiados.

Figura 4-10: Temperatura de transición vítrea de los sistemas binarios estudiados.



Fuente: Elaboración propia.

Todas las mezclas evaluadas presentaron temperaturas de transición vítrea considerablemente inferiores a los puntos de fusión de sus componentes puros, con

valores que oscilaron entre -60 °C y aproximadamente 0 °C, consistente con el comportamiento esperado de los DES. Las T_g de los sistemas eutécticos binarios muestran una fuerte dependencia tanto del HBD como del haluro metálico utilizado.

En general, los sistemas formulados con ETG presentan las T_g más bajas del conjunto, destacándose el sistema ETG:$CuCl_2$ con una transición vítrea próxima a −60 °C. Este valor está por debajo de la mayoría de los reportados en la literatura para sistemas con ETG, cuyo rango típico oscila entre −50 °C y −30 °C, sin embargo, algunos DES presentan T_g inferiores incluso con una menor relación HBA:HBD, por ejemplo, 1NaBr:6ETG (-100,72 °C), 1K_2CO_3:8ETG (-96,42 °C) y 1NaI:4ETG (-95,77 °C).

Por su parte, los sistemas basados en GLI exhiben transiciones vítreas intermedias, con valores que oscilan entre -30 °C y -10 °C, en concordancia con los otros DES (ver **Tabla 3.2**) cuyos valores se encuentran en un rango de -57 °C a 34 °C con promedio de -23 °C. Finalmente, los sistemas estudiados que contienen PEG presentan las T_g más altas (entre -5 °C y -12 °C), que también son consistentes con los reportados para dichos sistemas (entre -27 y 17 °C y promedio de -8,12 °C)

Además, se observa una ligera pero consistente elevación de la T_g al pasar de $CuCl_2$ a $FeCl_3$, lo cual indica que la naturaleza del haluro metálico también ejerce una influencia apreciable, probablemente relacionada con su capacidad de coordinación.

- **Influencia del HBD en las propiedades**

Los DES basados en GLI exhiben las viscosidades y densidades más elevadas del conjunto, destacándose particularmente el sistema GLI:$FeCl_3$, que alcanza valores superiores a 12000 cP a 30 °C y una densidad de 1,6057 ± 0,0016 g/mL. Esta alta viscosidad puede atribuirse a la estructura altamente funcionalizada del GLI, que posee tres grupos hidroxilo capaces de establecer múltiples enlaces de hidrógeno. Estas interacciones generan una red extensa que restringe significativamente el movimiento molecular, incrementando tanto la viscosidad como la densidad. Este mismo fenómeno podría explicar la mayor T_g (en el rango -30 a -10 °C) observada en estos sistemas en comparación con los formulados con ETG (-30 a -60 °C). Estos resultados concuerdan con

los reportados por Bagh *et al.* [121] para DES formulados a partir GLI con ChCl y bromuro de metiltrifenilfosfonio a relaciones 1:3 de -33,10 °C y -5,56 °C), respectivamente.

Los sistemas formulados con ETG presentan viscosidades y densidades intermedias. Este HBD, que contiene dos grupos –OH, forma una red de enlaces de hidrógeno menos densa que la del GLI, lo cual se refleja en propiedades fisicoquímicas más moderadas. Su comportamiento frente a la temperatura muestra una disminución progresiva y sostenida en la viscosidad, lo que evidencia una estructura menos compleja y una menor densidad de interacciones, y, por tanto, T_g más bajas, ya que se requiere menor energía para romper su red de enlaces.

Por otro lado, los DES formulados con PEG, particularmente aquellos de bajo peso molecular, exhiben las viscosidades y densidades más bajas en todo el rango de temperaturas analizado. Esto se atribuye a su estructura polimérica lineal, que, a pesar de contener múltiples unidades etoxi, presenta una menor densidad de enlaces de hidrógeno por unidad de volumen y una mayor flexibilidad estructural, favoreciendo así la movilidad molecular. No obstante, estos sistemas mostraron T_g relativamente más altas, lo que sugiere que su naturaleza polimérica facilita la formación de redes estructurales en estado vítreo.

- **Influencia del HBA en las propiedades**

El $FeCl_3$ da lugar a los sistemas más viscosos, densos y con mayor T_g entre todas las sales evaluadas. El catión Fe^{3+}, caracterizado por su alta carga y bajo radio iónico, posee una elevada densidad de carga, lo que le confiere una fuerte capacidad de coordinación con los grupos hidroxilo de los HBD. Esta interacción promueve la formación de redes supramoleculares densas y altamente asociadas, lo que se traduce en viscosidades extremadamente elevadas y densidades incrementadas. No obstante, estos sistemas presentan una marcada disminución de la viscosidad con el aumento de la temperatura, lo cual sugiere una estructura altamente sensible a las condiciones térmicas.

En contraste, los sistemas formulados con $ZnCl_2$ exhiben propiedades reológicas y térmicas intermedias. El Zn^{2+}, con menor densidad de carga que Fe^{3+}, presenta una capacidad de coordinación más moderada, generando redes estructurales menos rígidas

y, por tanto, líquidos de menor viscosidad y densidad relativa. Los resultados de viscosidad y densidad concuerdan con los reportados en el estudio realizado por abott *et al.* [47] en el cual estudiaron diversos DES basados en $ZnCl_2$ y obtuvieron energías de activación de flujo viscoso entre 49 y 135 kJ/mol y 1,36 y 1,63 g/ml, específicamente para un DES formulado con ETG y $ZnCl_2$ en relación 1:4 reportan E_a de 50 kJ/mol y una densidad 1,45 g/ml lo que no se desvía mucho de los resultados obtenidos (45,613 kJ/mol y 1,5478 g/ml).

Por su parte, los sistemas que contienen $CuCl_2$ muestran las viscosidades, densidades y T_g más bajas del conjunto. Aunque el Cu^{2+} también es un catión divalente como el Zn^{2+}, su comportamiento distintivo puede atribuirse al efecto Jahn-Teller, una distorsión estructural inducida electrónicamente en complejos octaédricos que disminuye la simetría del entorno del metal [122], [123]. Esta distorsión debilita la capacidad del Cu^{2+} para formar redes de coordinación estables y continuas, facilitando la movilidad molecular, reduciendo la viscosidad y dificultando la formación de estructuras vítreas.

Finalmente, se determinó que el sistema binario más adecuado para continuar con la experimentación es ETG:$ZnCl_2$, ya que logró una mayor incorporación de $CafCl_{com}$ y presentó propiedades reológicas favorables para su aplicación en la desulfuración de combustibles. Aunque no es el DES con la viscosidad o densidad más bajas a temperatura ambiente, alcanza valores de viscosidad comparables a los sistemas menos viscosos a partir de 50 °C, lo que lo convierte en una opción óptima para procesos que operan a temperaturas moderadamente elevadas.

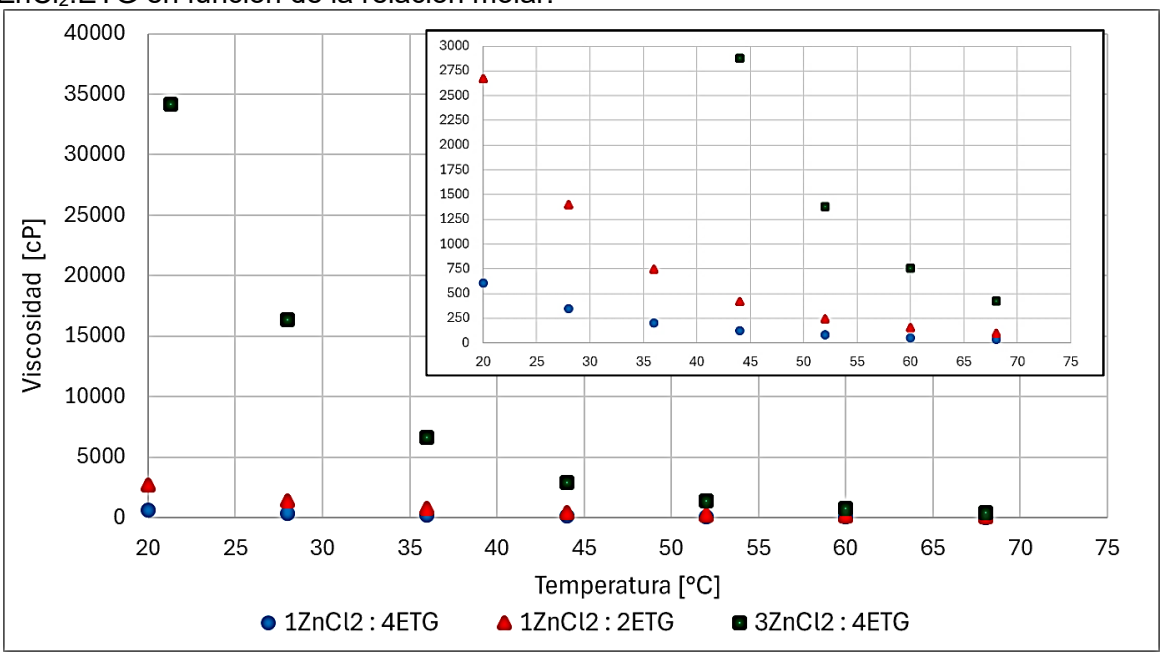
4.1.3.2 Efecto de la relación molar HBA:HBD

Para evidenciar el efecto de la relación molar sobre las propiedades se empleó el sistema eutéctico $ZnCl_2$:ETG en proporciones de 1:4, 1:2 y 3:4.

- **Viscosidad**

La **Figura 4-11** ilustra la influencia que ejerce la relación molar entre $ZnCl_2$ y ETG sobre la viscosidad del DES. Las tres formulaciones analizadas presentan diferencias sustanciales en su comportamiento reológico, incluso a temperaturas elevadas.

Figura 4-11: Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico del sistema binario $ZnCl_2$:ETG en función de la relación molar.

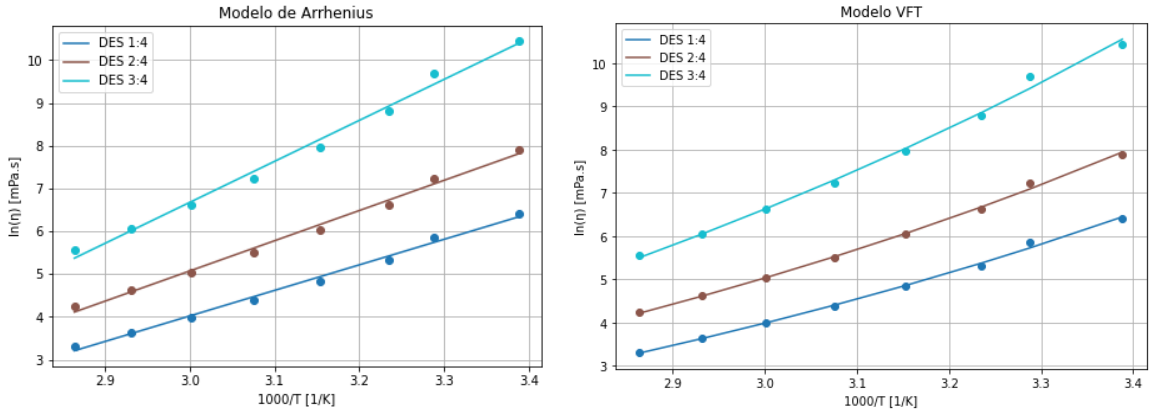


Fuente: Elaboración propia.

A temperaturas cercanas a 25 °C, la viscosidad del sistema $3ZnCl_2$:4ETG supera los 35.000 cP, mientras que el sistema $1ZnCl_2$:2ETG alcanza aproximadamente 2500 cP y el $1ZnCl_2$:4ETG apenas supera los 500 cP. Esta gran diferencia sugiere que el exceso de especies iónicas provoca un importante aumento en la fuerza de las interacciones electrostáticas y de coordinación. A temperaturas superiores a 60 °C, las diferencias de viscosidad entre los sistemas tienden a disminuir, siendo los dos últimos capaces de alcanzar valores inferiores a 100 cP.

La **Figura 4-12** y la **Tabla 4.3** presentan el ajuste y los parámetros resultantes de los modelos de Arrhenius y VFT para describir la variación de la viscosidad con la temperatura en el sistema $ZnCl_2$:ETG bajo tres diferentes relaciones molares.

Figura 4-12: Ajuste de modelos de Arrhenius y VFT para diferentes relaciones molares del sistema binario $ZnCl_2$:ETG.



Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.3: Parámetros de ajuste de los modelos de Arrhenius y VFT para diferentes relaciones molares del sistema binario $ZnCl_2$:ETG.

DES	**Modelo de Arrhenius**			**Modelo VFT**			
Relación	A [mPa.s]	E_a*[kJ/mol]	R^2	A_0 [mPa.s]	B [K]	T_0 [K]	R^2
1:4	-13,885	49,621	0,993	-3,354	1118,761	181	0,998
1:2	-16,105	58,687	0,993	-3,512	1284,851	183	0,997
3:4	-22,064	79,642	0,991	-5,634	1928,999	176	0,995

*Viene de multiplicar la pendiente de la recta por la constante de los gases ideales R=8.3145 $[J(mol\ K)^{-1}]$.

Fuente: Elaboración propia.

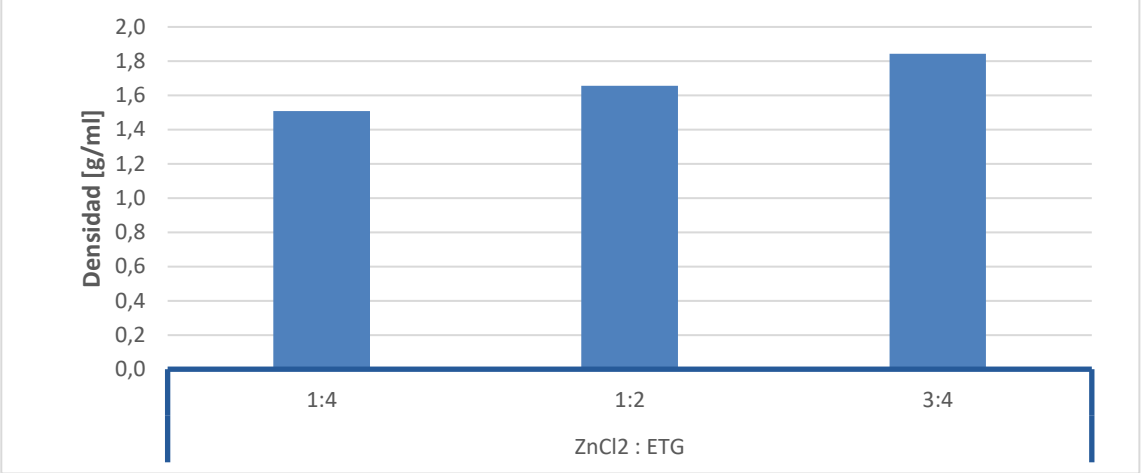
En términos generales, se observa que la viscosidad del sistema ETG:$ZnCl_2$ está fuertemente influenciada por la relación molar entre el haluro metálico y el HBD. Al incrementar la proporción de $ZnCl_2$ (de 1:4 a 3:4), se produce un aumento significativo en la energía de activación del flujo viscoso (de 49,6 a 79,6 kJ/mol), lo cual sugiere la formación de una red coordinativa más densa que restringe la movilidad molecular. Este comportamiento también se ve reflejado en los parámetros del modelo VFT, particularmente en los altos valores del parámetro B (1305 a 1650 K) en comparación con los reportados por Pei *et al.* [119], los cuales obtuvieron un valor máximo del parámetro B (878 K) para un líquido iónico compuesto por éter monometílico de PEG (1000), imidazol y bis(trifluorometanosulfonil)imida.

Ambos modelos mostraron una excelente capacidad de ajuste a los datos experimentales, con coeficientes de determinación $R^2 \geq 0{,}991$ en todos los casos; no obstante, se observa una leve disminución en la calidad del ajuste conforme aumenta la viscosidad del sistema, posiblemente debido a la mayor complejidad estructural y heterogeneidad de los líquidos altamente viscosos.

- **Densidad**

La gráfica de la **Figura 4-13** ilustra la variación de la densidad del sistema $ZnCl_2$:ETG al modificar la relación molar entre el HBA, $ZnCl_2$ y el HBD, ETG.

Figura 4-13: Densidad del sistema binario $ZnCl_2$:ETG a diferentes relaciones molares.



Fuente: Elaboración propia.

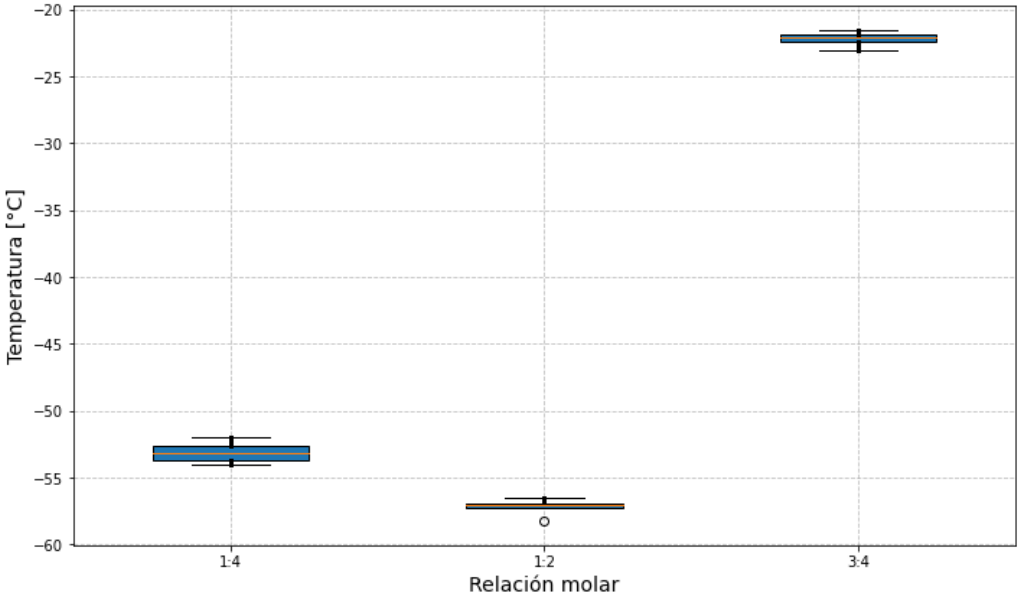
Las tres relaciones estudiadas evidencian un incremento progresivo de la densidad con el aumento de la fracción molar de $ZnCl_2$ en la mezcla. En particular, se observa que al aumentar la proporción de $ZnCl_2$ a 1:2, la densidad asciende hasta 1,65 g/mL, ubicándose por encima de la densidad máxima reportada para los sistemas ETG en la base de datos de la **Tabla 3.2** (1,52 g/mL en ETG:KCl 1:2), lo cual indica una mayor densificación del DES a medida que se incrementa la carga iónica del sistema. En la relación 3:4, la densidad alcanza su valor máximo cercano a 1,83 g/mL, lo cual constituye una de las densidades más elevadas observadas entre los DES basados en ETG, GLI y PEG en las gráficas y tablas previas. Este resultado sugiere una estructura más empaquetada, atribuible a la mayor concentración de $ZnCl_2$, cuya masa molar y carácter iónico contribuyen significativamente al aumento de la densidad global del sistema.

Este comportamiento es consistente con la tendencia general observada en diversos sistemas DES basados en ETG, reportados en la **Tabla 3.2**, donde un aumento en la fracción molar del HBA suele acompañarse de un aumento en la densidad. Un ejemplo notable es el sistema ETG: K_2CO_3, donde se observa un ascenso progresivo de la densidad al pasar de relaciones 1:8 a 1:6, respectivamente. Sin embargo, en dicho sistema, el incremento es de menor magnitud, es decir, presenta una variación de apenas 0,04 g/mL (de 1,30 a 1,34 g/mL), mientras que en el sistema $ZnCl_2$:ETG presenta un incremento de más de 0,3 g/mL [51].

- **Temperatura de transición vítrea**

La **Figura 4-14Figura 4-14** presenta la variación de la T_g del sistema $ZnCl_2$:ETG para tres relaciones molares distintas: 1:4, 1:2 y 3:4.

Figura 4-14: Temperatura de transición vítrea del sistema binario $ZnCl_2$:ETG a diferentes relaciones molares.



Fuente: Elaboración propia.

En esta gráfica se observa que, para la relación 1:4, se registra una T_g promedio de aproximadamente −53,5 °C, con una desviación estándar de 0,89. Al aumentar la proporción de $ZnCl_2$ a una relación 1:2, la T_g disminuye aún más, alcanzando valores próximos a −57 °C, con una dispersión más baja (0,72). Esta caída en T_g indica un mayor grado de desorden molecular inducido por una optimización de las interacciones de

coordinación entre Zn^{2+} y los grupos –OH del ETG. Sin embargo, al incrementar aún más la cantidad relativa de $ZnCl_2$ hasta la relación 3:4, se observa un ascenso drástico de la T_g hasta valores promedio cercanos a −22,2 °C, lo que representa un incremento de más de 30 °C con respecto a los otros.

Este comportamiento es consistente con lo reportado en otros sistemas de la **Tabla 3.2**. Por ejemplo, en mezclas como ETG:TBAB o GLI:BTAC, se observan variaciones de T_g relacionadas con el alejamiento de la composición eutéctica. Sin embargo, en el sistema $ZnCl_2$:ETG, la magnitud del cambio es mucho más pronunciada: mientras que en otros sistemas el incremento de T_g es de 5 a 10 °C, en este caso supera los 30 °C, lo cual destaca la alta sensibilidad estructural del sistema frente a cambios composicionales.

- **Influencia de la relación molar HBD:HBA en las propiedades**

El comportamiento observado en las mediciones de viscosidad, densidad y T_g es coherente con el esperado para los DES. En estos sistemas, el punto de solidificación tiende a disminuir al acercarse a la composición eutéctica, caracterizada por una máxima interrupción del empaquetamiento estructural y por la formación de una red de enlaces de hidrógeno eficiente pero flexible. En el presente estudio, la relación molar 1:2 corresponde al punto eutéctico, evidenciado por la mínima T_g registrada y por una variación poco significativa en la viscosidad, lo que sugiere una estructura equilibrada con alta movilidad molecular.

No obstante, al incrementar la fracción de $ZnCl_2$ hasta alcanzar una relación molar 3:4, se rompe dicho equilibrio, generando un sistema más rico en sal y estructuralmente más rígido. El aumento simultáneo en la densidad, la viscosidad y la T_g indica una reorganización significativa del sistema, atribuible a una intensificación de las interacciones coordinantes entre los iones Zn^{2+} y los grupos hidroxilo del ETG. Estas interacciones favorecen la formación de una red más densa y ordenada, restringiendo la movilidad del sistema y, en consecuencia, elevando todas sus propiedades termofísicas estudiadas.
En conjunto, el sistema ZnCl2:ETG 1:4 se destaca como el más balanceado para aplicaciones prácticas, ya que combina baja viscosidad, adecuada densidad y un T_g suficientemente bajo, garantizando buena movilidad molecular y facilidad de manejo, especialmente a temperaturas superiores a 60 °C. Los sistemas más concentrados en

$ZnCl_2$ (1:2 y 3:4) aunque presentan mayores densidades y T_g más elevados, pueden ser considerados en aplicaciones donde se requieran líquidos más estructurados o donde el control térmico sea más estricto.

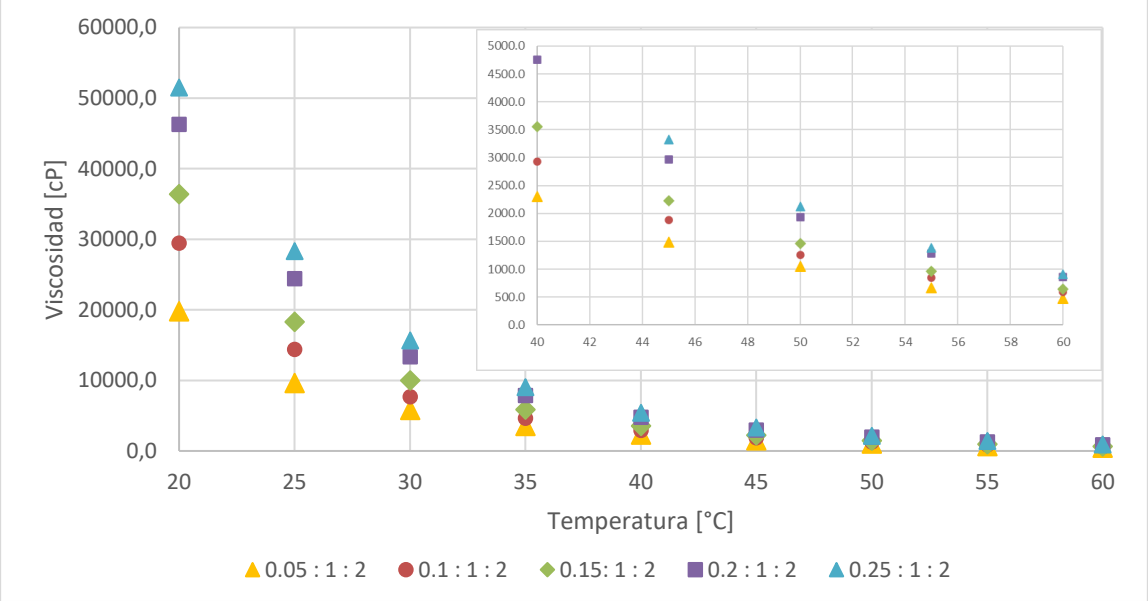
4.1.3.3 Efecto de la incorporación de $CafCl_{com}$ al sistema

Para evidenciar el efecto de la relación molar de $CafCl_{com}$ incorporado se empleó el sistema eutéctico $ZnCl_2$: ETG 1:2 al que se le incorporó la sal de cafeína en relaciones molares de 0,05-0,1-0,15-0,2-0,25 y se determinaron nuevamente sus propiedades.

- **Viscosidad:**

La gráfica de la **Figura 4-15** ilustra la influencia de la temperatura sobre la viscosidad del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG al cambiar relación molar $CafCl_{com}$. Las formulaciones analizadas presentan un importante aumento de la viscosidad, incluso a temperaturas elevadas.

Figura 4-15: Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG en función de la relación molar de $CafCl_{com}$.



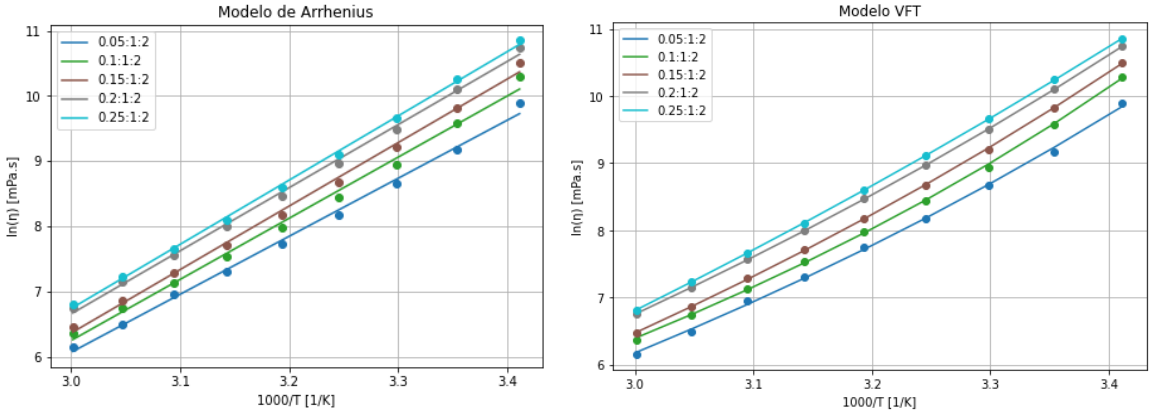
Fuente: Elaboración propia.

En la **Figura 4-15** se puede observar que a temperaturas más bajas (20–30 °C), todos los sistemas presentan viscosidades más elevadas en comparación con el sistema binario (ver **Figura 4-11**), con un incremento notable a medida que se aumenta la cantidad de $CafCl_{com}$.

Por ejemplo, el sistema con mayor proporción de $CafCl_{com}$ (0,25:1:2) alcanza viscosidades superiores a 50000 cP a 20 °C, mientras que el sistema con menor contenido (0,05:1:2) presenta valores más moderados, cercanos a 20000 cP.

Conforme la temperatura se incrementa (35–60 °C), todos los sistemas experimentan una disminución exponencial de la viscosidad. A partir de 50 °C, las diferencias entre los distintos sistemas se vuelven menos marcadas, convergiendo en valores menores a 1.000 cP. Dicho comportamiento se ajustó a los modelos de Arrhenius y VFT. La **Figura 4-16** y la **Tabla 4.4** muestran el ajuste obtenido y los parámetros resultantes que describen la variación de la viscosidad con la temperatura en el sistema $CafCl_{com}$: $ZnCl_2$:ETG a 5 diferentes relaciones molares.

Figura 4-16: Ajuste de modelos de Arrhenius (izquierda) y VFT (derecha) para diferentes relaciones molares del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG.



Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.4: Parámetros de ajuste de los modelos de Arrhenius y VFT para diferentes relaciones molares del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG.

DES	**Modelo de Arrhenius**			**Modelo VFT**			
Relación	A [mPa,s]	E_a*[kJ/mol]	R^2	A_0 [mPa,s]	B [K]	T_0 [K]	R^2
0,05	-20,605	73,930	0,996	-3,150	1327,259	191	0,999
0,1	-21,855	77,895	0,994	-1,622	988,415	210	1,000
0,15	-22,831	80,915	0,997	-4,230	1576,791	186	1,000
0,2	-22,359	80,421	0,998	-4,970	1855,846	175	1,000
0,25	-22,788	81,837	0,999	-8,135	2813,700	145	1,000

Fuente: Elaboración propia.

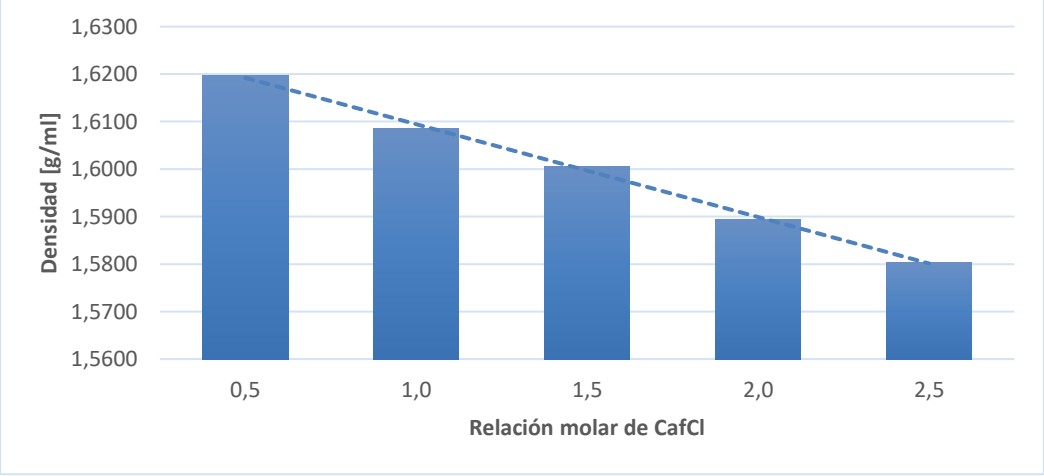
Se observa una tendencia creciente de E_a desde 73,93 hasta 81,84 kJ/mol a la vez que el parámetro A se hace más negativo conforme aumenta la fracción molar del HBA. Esto indica que el sistema requiere mayores barreras energéticas para fluir a medida que se incrementa la proporción del componente salino, lo cual es coherente con una mayor interacción iónica y una red estructural más rígida. Los valores de R^2, todos por encima de 0,994, sugieren un excelente ajuste del modelo a los datos experimentales.

A partir del modelo VFT se observa un aumento significativo en el parámetro B, pasando de 1327 a 2813 K, lo que indica que el sistema se comporta de manera menos lineal con respecto a la temperatura y se vuelve más sensible a pequeños cambios térmicos. El valor de T_0 disminuye de 191 K a 145 K con el aumento de la fracción de sal, lo cual sugiere que el sistema presenta movilidad molecular más restringida a temperaturas más altas cuando está más concentrado en $CafCl_{com}$. En otras palabras, el líquido “se endurece” más fácilmente. El ajuste de este modelo es notablemente preciso, con coeficientes de determinación R^2 = 0,999 o 1,000, lo que confirma que el modelo VFT resulta más adecuado para este tipo de sistemas.

- **Densidad**

La **Figura 4-17** ilustra la dependencia de la densidad del sistema en función de la relación molar de $CafCl_{com}$. Se observa una tendencia claramente decreciente, en la cual la densidad disminuye progresivamente desde 1,6200 g/mL hasta 1,5750 g/mL.

Figura 4-17: Densidad del sistema ternario CafCl:$ZnCl_2$:ETG a diferentes relaciones molares de $CafCl_{com}$.



Fuente: Elaboración propia.

Este comportamiento contrasta con lo observado en sistemas DES binarios, donde el aumento de la sal lleva a un incremento de la densidad. En el presente caso, el aumento del componente iónico orgánico parece inducir un menor empaquetamiento estructural. La pendiente constante sugerida por la línea de tendencia: y = -0,0098x + 1,629 (R^2 de 0,9977), podría reflejar una sustitución progresiva del haluro metálico por CafCl, sin generar nuevas interacciones suficientemente fuertes como para compensar la pérdida de compactación.

- **Influencia de la relación molar $CafCl_{com}$ en las propiedades**

A pesar de la disminución progresiva de la densidad al aumentar la fracción molar de $CafCl_{com}$, se observa un incremento en la viscosidad del sistema. Este aparente contraste puede explicarse por la naturaleza de las interacciones que se establecen a nivel molecular. Mientras que la incorporación de CafCl reduce la compactación estructural del sistema (debido a su volumen molecular, geometría planar y menor capacidad coordinante en comparación con iones metálicos polivalentes), su presencia también introduce interacciones específicas como enlaces de hidrógeno y apilamientos π-π entre las moléculas de cafeína, que limitan la movilidad relativa de las especies. En consecuencia, aunque la densidad disminuye, el sistema se vuelve más estructurado y resistente al flujo, lo que se traduce en un aumento de la viscosidad.

4.2 Desarrollo de DES base cafeína extraída de residuos

4.2.1 Extracción de cafeína

A partir del proceso de extracción con dióxido de carbono en condiciones supercríticas (SFE, por sus siglas en inglés), se obtuvieron aproximadamente 3 litros de extracto crudo. De este volumen, cerca de 2,5 litros correspondieron a una fase acuosa de tonalidad café claro, mientras que los 0,5 litros restantes conformaron una fase oleosa turbia de color amarillo (véase **Figura 4-18a**). Posteriormente, el extracto fue sometido a un proceso de decantación y secado en condiciones controladas, lo que permitió la obtención de 11,5 gramos de un sólido de color café oscuro, con morfología heterogénea y textura grumosa (**Figura 4-18b**). El rendimiento de extracción fue del 0,164 %, calculado como el cociente entre la masa de extracto seco obtenida y la masa de biomasa inicial procesada.

Figura 4-18: Extracto de cascarilla de café a) sin purificación, b) luego de la decantación y secado c) Extracto recibido de la sede La Paz.

a) **b)** **c)**

Fuente: Elaboración propia.

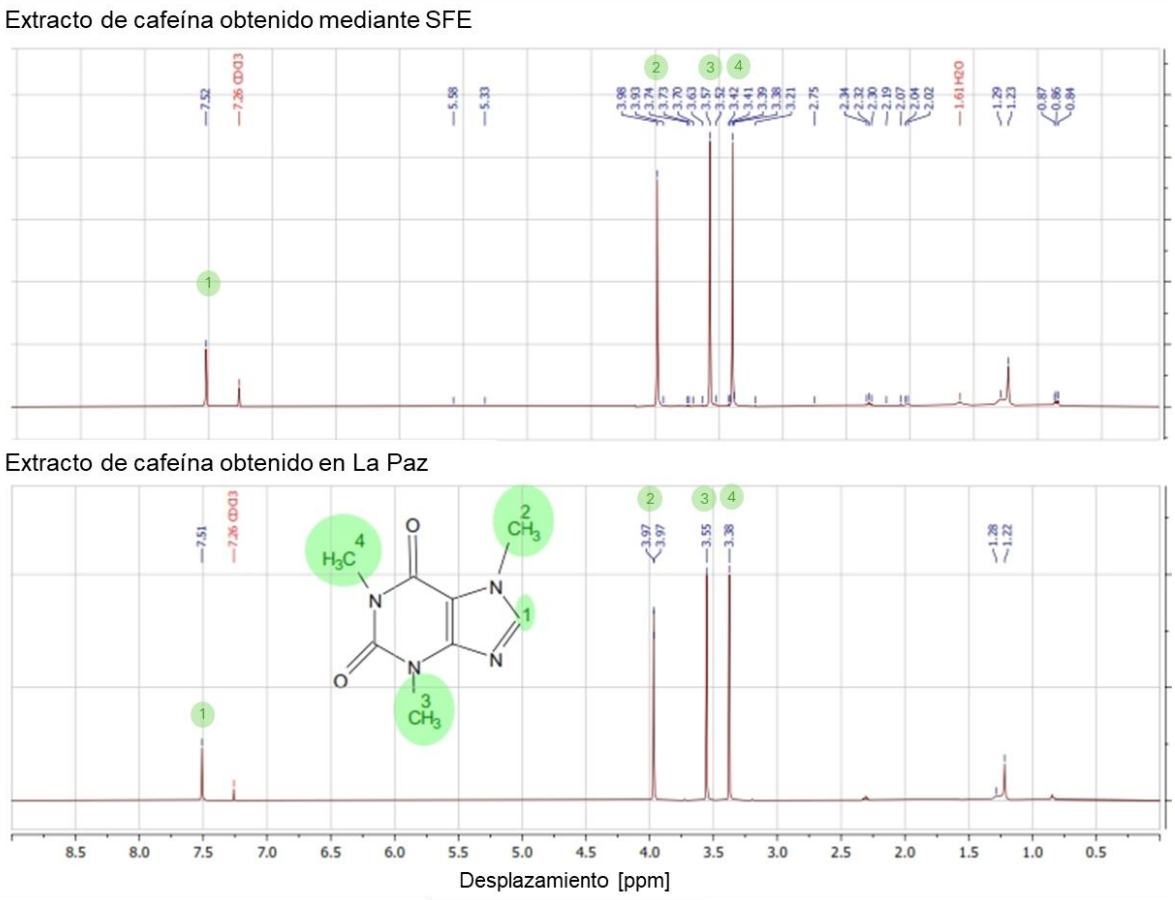
En comparación con el extracto recibido desde la sede La Paz (**Figura 4-18c**), obtenido mediante métodos convencionales, el producto derivado de SFE presenta diferencias notables tanto en color como en granulometría. Mientras que el extracto proveniente de La Paz exhibe una textura más homogénea, finamente pulverizada y de tonalidad marrón clara, el extracto preparado en este estudio muestra una apariencia más compacta, de menor uniformidad y coloración más intensa, lo que sugiere un grado de pureza menor.

La **Figura 4-19** muestra los espectros de ^{1}H-RMN de protón correspondientes a los extractos de cafeína obtenidos mediante dos métodos diferentes: extracción con dióxido de carbono supercrítico y extracción convencional empleada en la sede La Paz. Ambos espectros presentan las señales típicas de la molécula de cafeína, consistentes con su estructura metilada derivada de la xantina.

En ambos espectros se identifican las señales características de la cafeína, particularmente en la región de desplazamiento químico comprendida entre δ = 3,3 y 4,0 ppm, correspondientes a los protones de los tres grupos N–CH_3 presentes en su estructura. Asimismo, en la región aromática (7,26 y 7,5 ppm), se observan las señales asociadas al solvente en el cual se realizó el ensayo (cloroformo deuterado) y al protón del anillo

imidazólico, respectivamente. Lo anterior confirma la presencia y predominancia de la cafeína en ambas muestras.

Figura 4-19: Resonancia magnética nuclear de los extractos de cafeína obtenidos mediante SFE y obtenidos en la sede La Paz.



Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo, se observan diferencias notables en cuanto a la complejidad del perfil espectral. El extracto obtenido mediante SFE muestra un número considerable de señales adicionales, principalmente en la región alifática (δ = 0,5–3,0 ppm), lo cual evidencia la presencia de compuestos acompañantes, posiblemente lípidos, terpenos o ceras que pudieron extraerse debido al carácter apolar del CO_2 [124]. Concretamente la presencia de una señal a 1,16 ppm revela la presencia de trazas de agua en la muestra. En la región (3,0 a 4,0 ppm) se detectan señales de baja intensidad, posiblemente asociadas a la presencia de azúcares u otros metabolitos en el extracto [124]. Esta mayor complejidad

sugiere que, aunque efectiva en la extracción de cafeína, la técnica SFE también solubiliza otras especies orgánicas, resultando en un extracto de baja pureza.

En contraste, el extracto proveniente de la sede La Paz presenta un espectro mucho más limpio, con un número significativamente menor de señales no asociadas a la cafeína. Es relevante destacar que este extracto no fue sometido a procesos adicionales de purificación; la elevada pureza observada se atribuye exclusivamente a la eficacia del método de extracción aplicado y a los pretratamientos previos realizados sobre la biomasa, lo que resalta la importancia de las condiciones del proceso.

Ambos extractos fueron empleados en la síntesis de CafCl sin realizar purificaciones adicionales, por lo que las diferencias en su composición son de particular interés, dado que podrían influir en el rendimiento de reacción, la eficiencia de conversión y la pureza del producto final.

4.2.2 Síntesis y caracterización de $CafCl_{ext}$

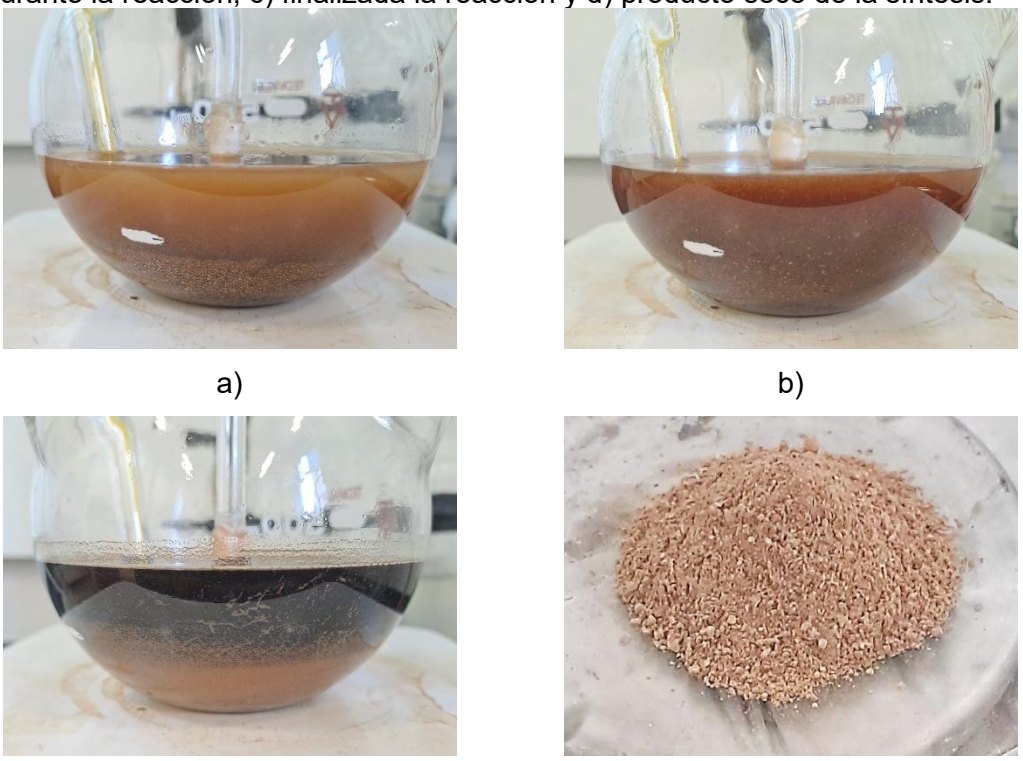
En esta sección se presenta una descripción detallada del seguimiento visual del proceso de síntesis de clorhidrato de cafeína, empleando como materias primas dos extractos distintos obtenidos a partir de pulpa de café: uno mediante SFE, del cual se utilizaron 10 g, y otro obtenido mediante un método convencional, del cual se emplearon 4,2 g. Los resultados se contrastan con los obtenidos de la síntesis realizada a partir de cafeína comercial, descrita previamente en la **Sección** ¡Error! No se encuentra el origen de la r eferencia., con el fin de evaluar el impacto del origen y la pureza de la materia prima sobre el rendimiento, la apariencia y la calidad del producto final.

4.2.2.1 Síntesis de CafCl con cafeína extraída mediante SFE

En la etapa inicial (**Figura 4-20.a**), la disolución presentó una coloración marrón claro. La heterogeneidad de la mezcla era evidente, con presencia de material particulado aún no solubilizado en el fondo del balón. Tras el inicio del burbujeo con HCl, se observó un cambio gradual en la apariencia de la mezcla: el extracto se solubilizó casi completamente, y la solución adquirió una tonalidad rojiza (**Figura 4-20.b**).

Al cabo de aproximadamente diez minutos de reacción, se evidenció un cambio notable en su coloración, tornándose completamente negra, al tiempo que se formó un precipitado café oscuro en el fondo del matraz (**Figura 4-20.c**). Este precipitado fue posteriormente recuperado por filtración y secado, obteniéndose 3,75 g de producto sólido con textura homogénea, granulometría medianamente fina y un color marrón más claro respecto al extracto inicial (**Figura 4-20.d**), lo que representa un rendimiento global de síntesis del 32 % con base en la masa de extracto empleado.

Figura 4-20: Seguimiento de la síntesis de $CafCl_{ext}$ mediante SFE a) antes de la reacción, b) durante la reacción, c) finalizada la reacción y d) producto seco de la síntesis.



a) b)

c) d)

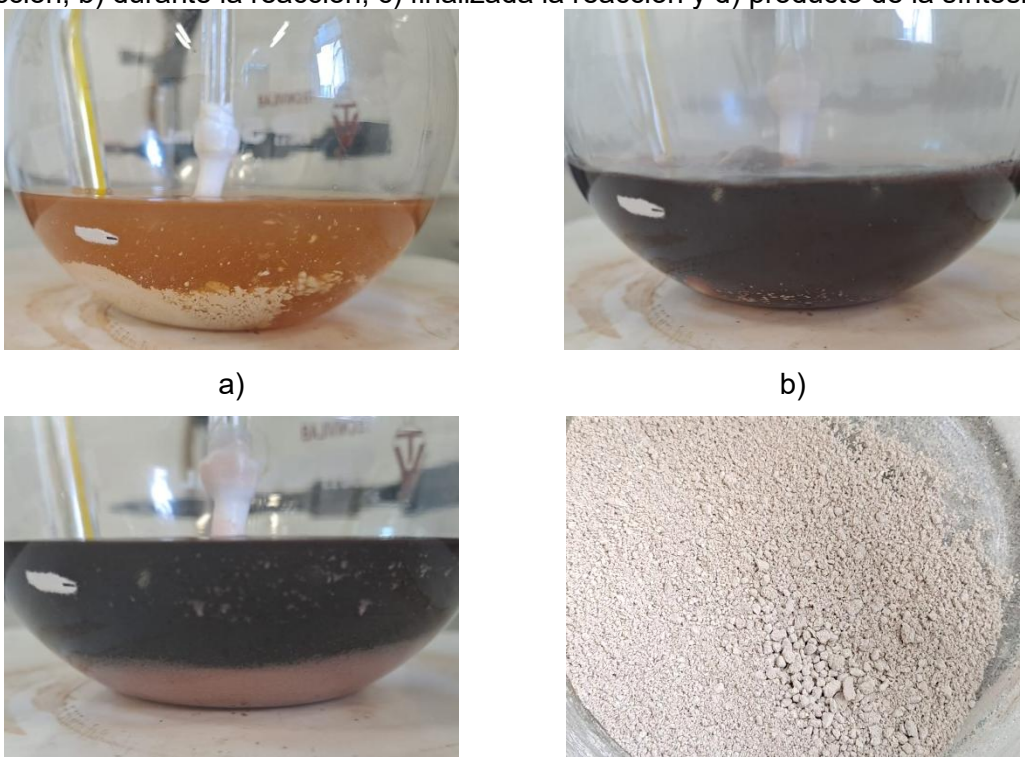
Nombre de la fuente: Elaboración propia.

4.2.2.2 Síntesis de CafCl con cafeína extraída mediante solventes tradicionales

A diferencia de la síntesis llevada a cabo con el extracto obtenido mediante SFE, la solución inicial presentó una coloración amarilla como se muestra en la foto de la **Figura 4-21.a**. Una vez se empezó a burbujear la solución con HCl, la cafeína empezó a solubilizar hasta obtener una solución totalmente homogénea de un color vino tinto (**Figura 4-21.b**),

a medida que continuó la reacción se precipitó un sólido aparentemente blanco y la solución se tornó completamente oscura al igual que en la reacción descrita anteriormente (ver **Figura 4-21.c**). Finalmente, al recuperar y secar el producto se obtuvo 3,557 g de un polvo fino de tonalidad beige clara con matices grisáceos (**Figura 4-21.d**), lo cual representa un rendimiento global aproximado de 60 %.

Figura 4-21: Seguimiento de la síntesis de $CafCl_{ext}$ en La Paz a) antes de la reacción, b) durante la reacción, c) finalizada la reacción y d) producto de la síntesis seco.



a) b)

c) d)

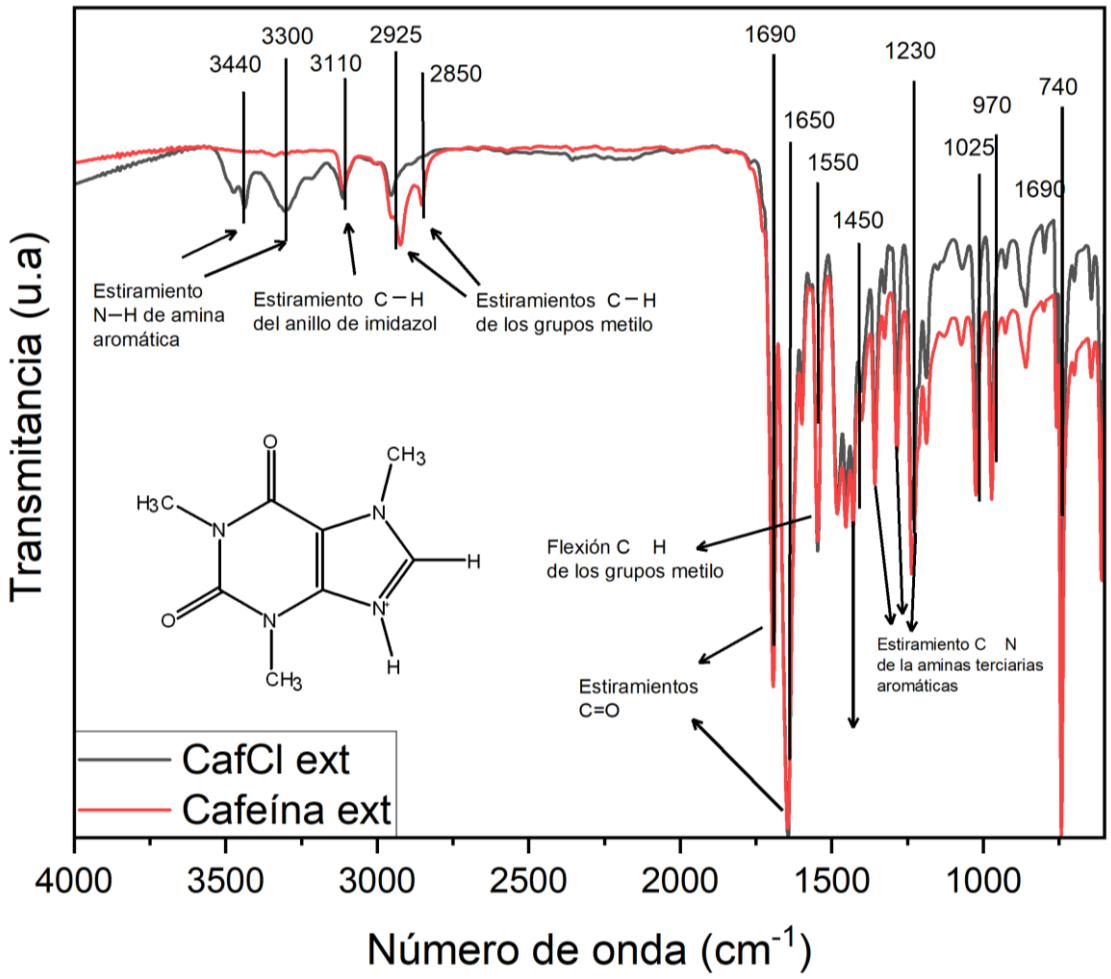
Fuente: Elaboración propia

En contraste con el CafCl sintetizado a partir de cafeína comercial, que resultó completamente blanco y se obtuvo un rendimiento alto (85,2 %) (ver **Figura 4-1**), los productos derivados de los extractos de cafeína presentaron una coloración visible, lo cual constituye un claro indicio de la presencia de impurezas residuales en el material final. No obstante, ambos sólidos obtenidos a partir de extractos mostraron tonalidades considerablemente más claras que las de sus respectivas materias primas, lo que, sumado a los bajos rendimientos obtenidos, sugiere que una fracción significativa de las impurezas fue eliminada durante el proceso. Por tanto, puede concluirse que, además de darse

satisfactoriamente la síntesis de clorhidrato de cafeína, la reacción actuó simultáneamente como un proceso de purificación parcial del extracto.

Los análisis FTIR y ^{1}H-RMN de la **Figura 4-22** y la **Figura 4-23** fueron realizados a partir de la cafeína extraída en La Paz.

Figura 4-22: Espectroscopía infrarroja del $CafCl_{ext}$.



Fuente: Elaboración propia.

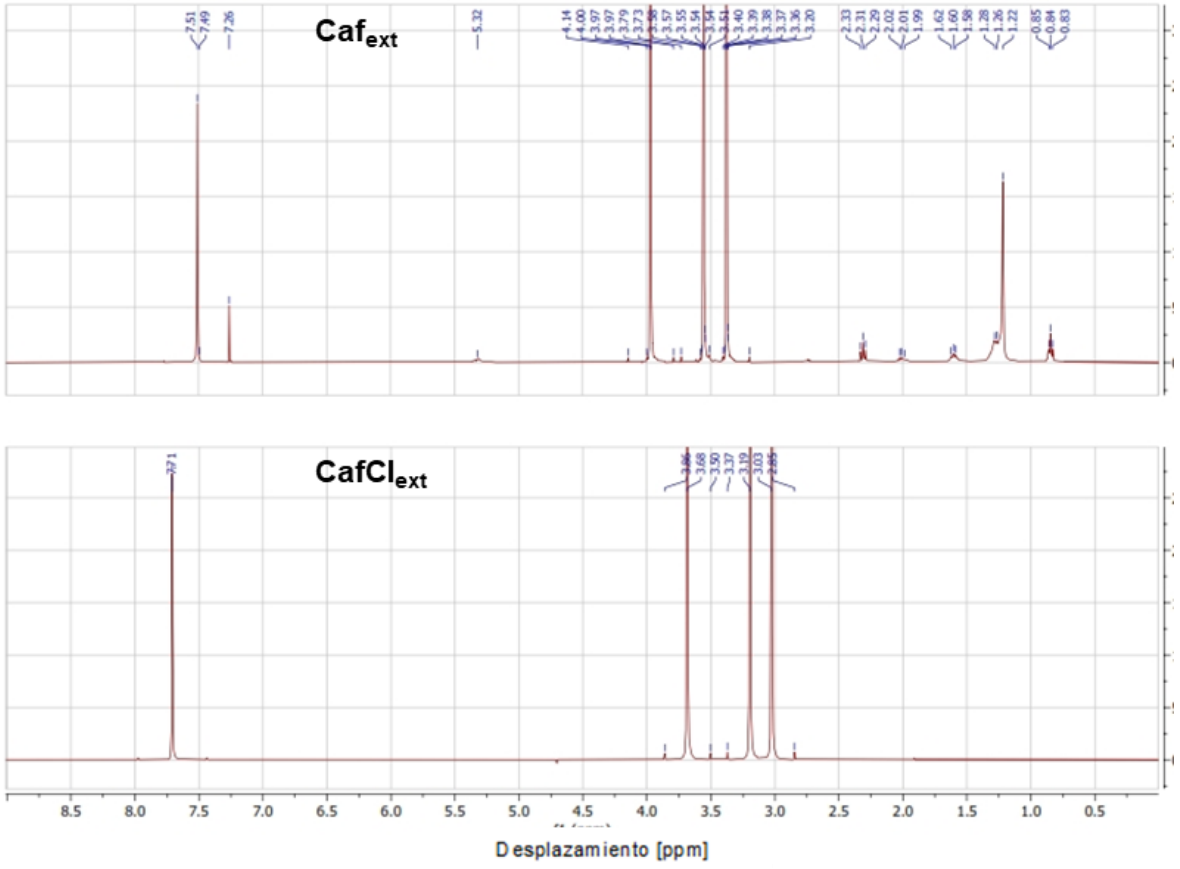
Los espectros FTIR obtenidos antes y después del proceso de activación del extracto de cafeína revelan que la protonación se llevó a cabo de manera satisfactoria. Esta transformación se evidencia mediante la aparición de nuevas bandas en la región de 3470 cm^{-1} y 3300 cm^{-1}, atribuibles a los modos de vibración de enlaces N–H formados tras la reacción con HCl gaseoso. Estos resultados son consistentes con los observados en el

mismo procedimiento realizado a partir de cafeína comercial, descritos previamente en la **Sección 3.1.1.**

La **Figura 4-23** presenta los espectros de ^{1}H-RMN correspondientes al extracto de cafeína (parte superior) y al clorhidrato de cafeína obtenido a partir de dicho extracto (parte inferior).

En el espectro del extracto de cafeína se identifica, además de las señales características de la cafeína, diversas señales de intensidad media a baja (en comparación con los picos de la cafeína) distribuidas en la región alifática (0,5–2,5 ppm) y otras señales menos intensas en la región entre 3 y 4 ppm.

Figura 4-23: Espectros de ^{1}H-RMN de extracto de cafeína (Caf_{ext}) y del clorhidrato de cafeína ($CafCl_{ext}$).



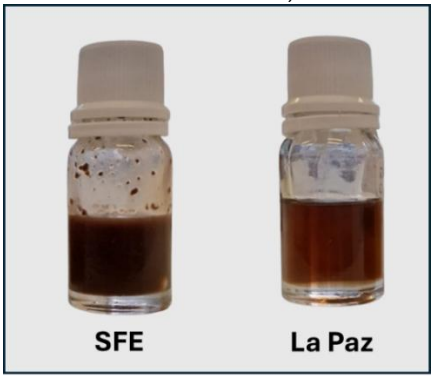
Fuente: Elaboración propia.

En contraste, el espectro del $CafCl_{ext}$ evidencia la eliminación total de los picos presentes en la región alifática y un pico en 5,32 ppm, así como una reducción drástica de las señales entorno a los grupos metilos y un aumento notable en la intensidad relativa de las señales atribuibles a la cafeína, lo cual indica una mayor pureza del compuesto obtenido tras la protonación. Se mantiene la señal del protón aromático en 7,87 ppm, ligeramente desplazada respecto al extracto original, lo que es consistente con la protonación del sistema nitrogenado, modificando el entorno electrónico del anillo.

4.2.3 Síntesis de DESext y medición de propiedades

De acuerdo con los resultados obtenidos en la primera etapa de experimentación el sistema seleccionado para ser replicado con el CafCl obtenido a partir de extracto de residuos del beneficio del café es el 0,05CafCl:1$ZnCl_2$:2ETG. La **Figura 4-24** muestra las mezclas sintetizadas al emplear los extractos obtenidos por el método SFE y con métodos convencionales en La Paz.

Figura 4-24: Resultados de la mezcla de $CafCl_{ext}$ obtenido a partir de extractos de cafeína por los métodos SFE y convencional en relación 0,05 con el sistema binario $ZnCl_2$:ETG.



Fuente: Elaboración propia.

Como se observa, la mezcla preparada con el extracto SFE presenta una fase líquida de color marrón oscuro con abundante precipitado sólido en suspensión, el cual se adhiere a las paredes internas del vial. Este aspecto heterogéneo sugiere la presencia de compuestos insolubles, posiblemente ceras, lípidos o sustancias de alto peso molecular arrastradas durante el proceso. En contraste, el sistema preparado con el extracto de La Paz muestra una fase líquida homogénea y translúcida, de tonalidad marrón rojiza, sin evidencias visibles de precipitación. La notable diferencia visual entre ambas mezclas

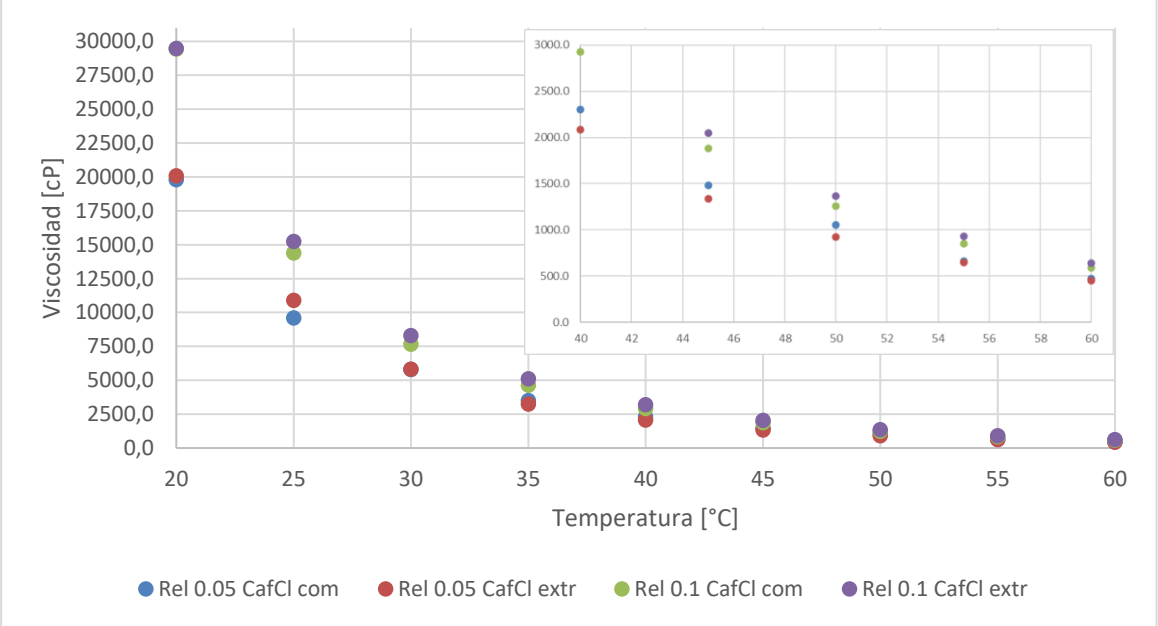
evidencia el efecto del tipo de extracto empleado sobre la estabilidad y apariencia macroscópica del sistema eutéctico profundo.

Dado que los sólidos presentes en el primer sistema podrían contaminar los combustibles en el proceso de desulfuración, se descartó y se continuo la medición de las propiedades y las caracterizaciones únicamente con el DES derivado de la cafeína extraída por el método con solventes convencionales llevado a cabo en La Paz.

- **Viscosidad**

La gráfica de la **Figura 4-25** ilustra la comparación de la viscosidad entre los DES sintetizado con cafeína comercial y cafeína extraída de residuos a relaciones dos relaciones molares, 0,05 y 0,1 en el sistema CafCl:$ZnCl_2$:ETG.

Figura 4-25: Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de los DES derivados de cafeína comercial y extraída de residuos.



Fuente: Elaboración propia.

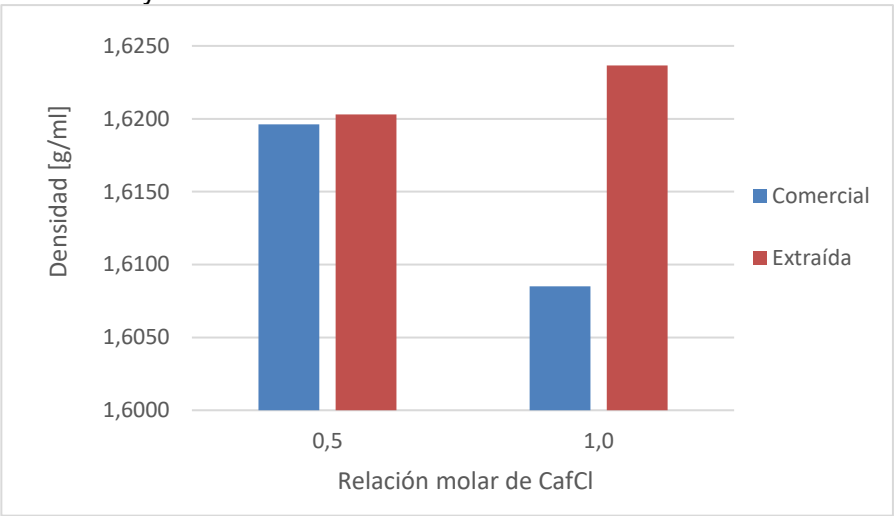
Las diferencias absolutas y relativas en viscosidad entre ambos sistemas son generalmente bajas (inferiores al 10 % en la mayoría de las temperaturas) y no siguen una tendencia sistemática. Aunque no se dispone de réplicas para aplicar un análisis

estadístico inferencial robusto, los resultados sugieren que no hay diferencias significativas entre ambos tipos de DES desde el punto de vista reológico.

- **Densidad**

En la **Figura 4-26** se presenta la comparación de la densidad entre los líquidos iónicos preparados con cloruro de cafeína comercial y extraído, a relaciones molares de 0,5 y 1,0.

Figura 4-26: Comparación de la densidad de sistemas DES formulados con clorhidrato de cafeína comercial y extraída a distintas relaciones molares.



Fuente: Elaboración propia.

Para la relación 0,05, la densidad fue de 1,6196 g/mL con cafeína comercial y 1,6203 g/mL con cafeína extraída, lo que representa una diferencia porcentual de apenas 0,0432 %, completamente despreciable en términos experimentales. En la relación 0,1, se observa una densidad de 1,6085 g/mL para el sistema comercial frente a 1,6237 g/mL para el extraído, equivalente a una diferencia de 0,9449 %, que, aunque más notable, sigue estando dentro de un margen razonable. Estos resultados sugieren que el empleo de cafeína extraída no afecta de forma significativa la densidad del DES.

- **Influencia de la fuente de la cafeína en las propiedades**

Los DES preparados con cafeína extraída mostraron propiedades fisicoquímicas similares a los preparados con cafeína comercial. En términos de viscosidad y densidad, las diferencias fueron mínimas, lo que indica que el uso de cafeína extraída no afecta significativamente las propiedades de los DES. Esto abre la posibilidad de emplear cafeína

extraída de residuos como una alternativa viable a la cafeína comercial en la formulación de estos solventes.

4.3 Caracterizaciones

Con el fin de comprender en mayor profundidad las propiedades físico-químicas de los sistemas estudiados y evaluar su viabilidad en aplicaciones prácticas, se llevaron a cabo diversas técnicas de caracterización. Estas incluyeron análisis químicos preliminares para determinar la solubilidad y seleccionar el disolvente óptimo para estudios espectroscópicos, así como ensayos de resonancia ^{1}H-RMN para identificar los entornos químicos de los componentes individuales y sus interacciones en solución. Asimismo, se emplearon técnicas de análisis térmico, como la TGA y el DSC, para evaluar la estabilidad térmica y los eventos de transición asociados a los DES.

4.3.1 Análisis químico

Se realizaron ensayos de solubilidad sobre muestras de $CafCl_{com}$ y DES_{com} con el propósito de identificar el disolvente más adecuado para la adquisición de espectros de ^{1}H-RMN. Considerando que ambas sustancias presentan un marcado carácter polar (el primero al tratarse de una sal orgánica y el segundo por la presencia de grupos hidroxilo) se evaluó su comportamiento en cuatro disolventes disponibles: agua, metanol, acetona y cloroformo. Para cada caso, se prepararon soluciones a una concentración aproximada de 50 mg/mL. La **Tabla 4.5** resume los resultados cualitativos obtenidos en la prueba de solubilidad.

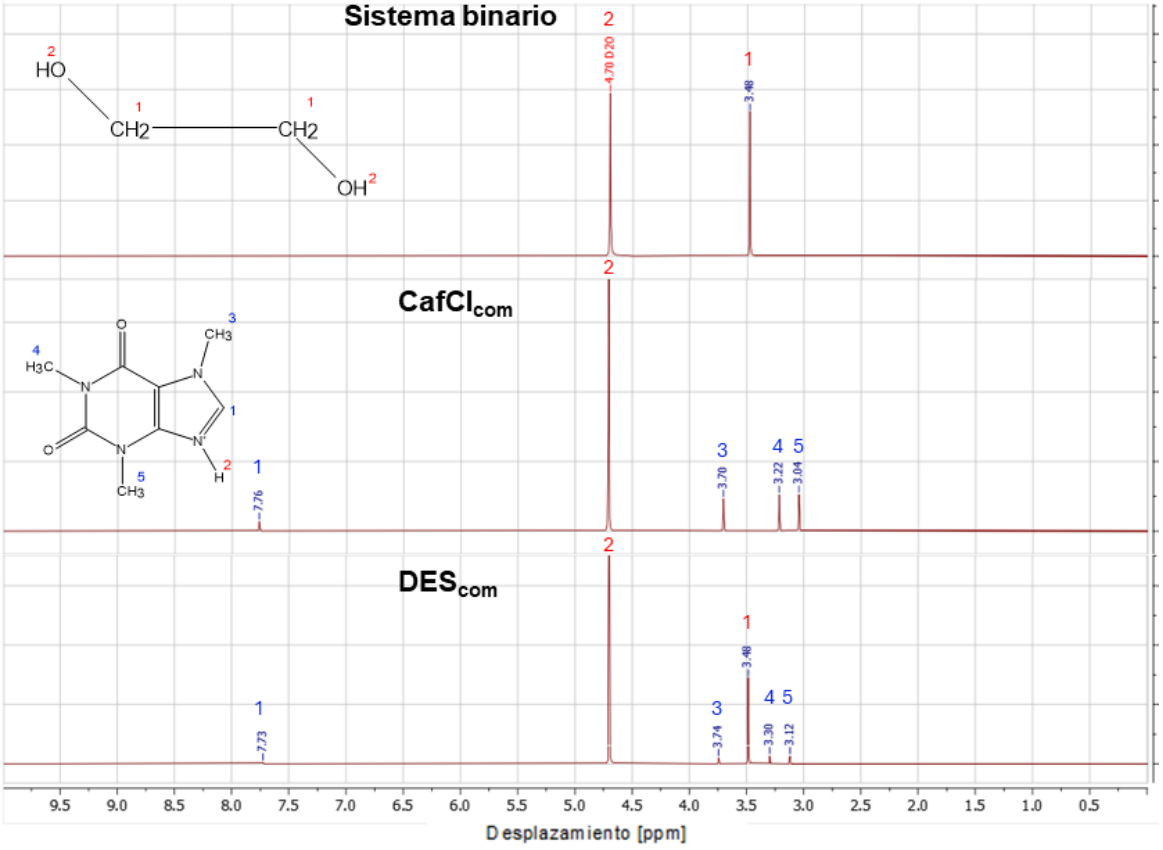
Tabla 4.5: Prueba de solubilidad del clorhidrato de cafeína ($CafCl_{com}$) y sistema ternario DES_{com} a 25°C.

Solvente	$CafCl_{com}$	DES_{com}
Agua	Alta	Alta
Metanol	Media-Alta	Alta
Acetona	Media	Media
Cloroformo	Baja	Media

Fuente: Elaboración propia.

Ambas muestras mostraron una disolución completa en agua y metanol, mientras que en acetona y cloroformo la solubilidad fue nula o limitada. Debido a esto se seleccionó el agua deuterada (D_2O) como solvente para realizar los análisis de ^{1}H-RMN. La **Figura 4-27** muestra los espectros correspondientes al sistema binario $1ZnCl_2$:2ETG, al clorhidrato de cafeína ($CafCl_{com}$) y al sistema ternario 0,1CafCl:$1ZnCl_2$:2ETG.

Figura 4-27: Espectros ^{1}H-RMN) en D_2O de los sistemas binario $ZnCl_2$:ETG (1:2), clorhidrato de cafeína ($CafCl_{com}$) y sistema ternario DES_{com} (0,1CafCl:$1ZnCl_2$:2ETG).



Fuente: Elaboración propia.

En el sistema binario $1ZnCl_2$:2ETG , se identifica una señal intensa a 3,48 ppm, atribuible a los protones de los grupos metileno (CH_2) presentes en la estructura del ETG. La ausencia de señales correspondientes a los protones de los grupos hidroxilo (–OH) indica que estos han sido intercambiados con deuterones del disolvente, generando HDO, cuya señal característica aparece como un singlete a 4,70 ppm, en concordancia con lo reportado por Dauner y Pringle [125].

Por su parte, el espectro correspondiente al $CafCl_{com}$ muestra señales bien definidas asociadas a la molécula de cafeína, como se ha discutido en secciones anteriores. No obstante, la ausencia de señales en la región de desplazamiento químico superior a 10 ppm sugiere una disociación del protón asociado al nitrógeno (N^+–H), favorecida por el medio acuoso deuterado, fenómeno que coincide con el comportamiento observado para el ETG.

En el espectro correspondiente al sistema ternario, se mantienen tanto las señales del ETG como las de la cafeína, lo cual confirma la presencia de ambos componentes en el sistema final. Sin embargo, se evidencian ligeros desplazamientos en los picos correspondientes a los hidrógenos metílicos de la cafeína, lo que sugiere un entorno químico más desprotegido para estos protones, probablemente debido a una mayor participación en interacciones de coordinación con el Zn^{2+} y en redes de puentes de hidrógeno. Adicionalmente, las señales aromáticas de la cafeína permanecen visibles, aunque con menor intensidad, lo cual es coherente con su baja proporción molar en el sistema (0,1 mol).

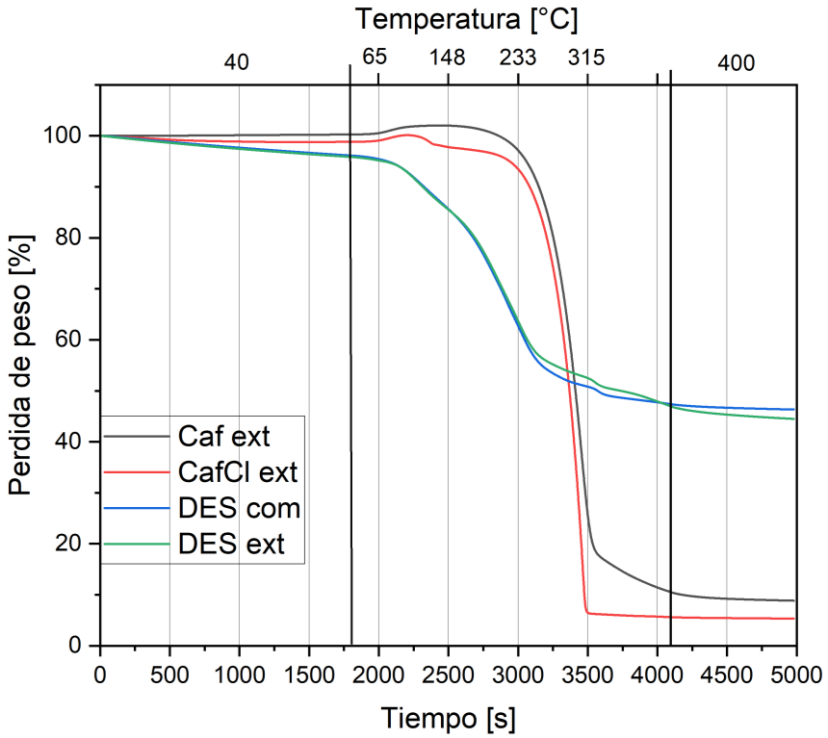
Estos resultados permiten inferir que, al ser disuelto en un medio acuoso como el D_2O, el sistema eutéctico profundo sufre una pérdida de su estructura supramolecular característica, atribuible a la disociación de los protones lábiles tanto del ETG como del clorhidrato de cafeína. Esta información es relevante debido a que muchos de los procedimientos empleados para la recuperación de líquidos iónicos o DES tras la desulfuración de combustibles involucran una etapa de dilución y posterior evaporación del agua [70], [97].

Dado que la presencia de agua impide observar con claridad las interacciones intermoleculares presentes en el DES, se propone como alternativa el uso de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) como disolvente para los ensayos de RMN. Este solvente posee la capacidad de disolver eficientemente tanto sales metálicas como compuestos orgánicos polares, debido a su alta polaridad y carácter coordinante. Además, a diferencia del D_2O, presenta una menor tendencia al intercambio protónico, lo que permitiría visualizar de forma más clara las señales correspondientes a los protones de los grupos –OH y –NH, aportando información estructural más precisa sobre las interacciones presentes en el sistema.

4.3.2 Descomposición térmica

La **Figura 4-28** presenta los resultados del análisis termogravimétrico realizado sobre cuatro muestras: cafeína extraída a partir de residuos del beneficio del café (Caf_{ext}), clorhidrato de cafeína sintetizado a partir de dicho extracto ($CafCl_{ext}$), DES sintetizado con clorhidrato de cafeína comercial (DES_{com}), y DES sintetizado empleando el CafCl derivado del extracto (DES_{ext}). Las mediciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte (N_2), en un intervalo de temperatura de 40 a 400 °C.

Figura 4-28: Pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura para Caf_{ext}, el $CafCl_{ext}$ y los sistemas eutécticos profundos (DES_{com} y DES_{ext}).



Fuente: Elaboración propia.

La curva correspondiente a la cafeína extraída (línea negra) no muestra una alteración aparente de peso de la muestra hasta aproximadamente 180 °C, donde se observa una caída abrupta en la masa, atribuida principalmente a la sublimación de la cafeína como se discutió en la **Sección** ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.. A partir de los 3 15 °C se obtuvo un valor residual de aproximadamente 20 %, el cual presenta una caída paulatina en la masa hasta alcanzar un valor del 10 % a los 400 °C, atribuido a la carbonización de impurezas no volátiles presentes en el extracto.

En el caso del CafCl sintetizado (línea roja), presenta una pérdida de peso gradual en las primeras etapas, con un primer evento leve hasta 70 °C, posiblemente asociado a solventes residuales o humedad adsorbida. A partir de 100 °C, se registra un evento de térmico más definido de pérdida de masa del 3 %, que sugiere la descomposición del CafCl en HCl y cafeína, asimismo como se presentó en el análisis de la cafeína comercial (**Sección** ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.). Luego de presentarse la s ublimación de la cafeína (315 °C) se obtiene una masa residual de 6 % y no se presenta una pérdida de masa aparente después de aumentar la temperatura hasta los 400 °C, indicando mayor pureza en comparación con la cafeína extraída.

Por su parte, los DES formulados tanto con $CafCl_{com}$ como con $CafCl_{ext}$ (líneas azul y verde, respectivamente) exhiben un comportamiento térmico prácticamente idéntico. Ambos sistemas presentan una pérdida de masa continua desde los 40 °C, alcanzando aproximadamente un 96 % de pérdida total. Este comportamiento puede atribuirse, en primera instancia, a la presencia de humedad absorbida, lo que sugiere un marcado carácter higroscópico del sistema. A partir de los 65 °C, se observa un incremento en la tasa de pérdida de masa, del orden de -0,2 %/s, asociado con la liberación del HCl presente en la mezcla. Posteriormente, a temperaturas superiores a 180 °C, la pendiente de la curva disminuye ligeramente a una tasa de -0,36 %/s, fenómeno que puede correlacionarse con la ebullición del ETG (punto de ebullición ≈197 °C), así como con la sublimación simultánea de la cafeína. Finalmente, a partir de los 400 °C, la masa residual de ambos DES se estabiliza en torno al 50 %, correspondiente a la fracción inorgánica del sistema ($ZnCl_2$).

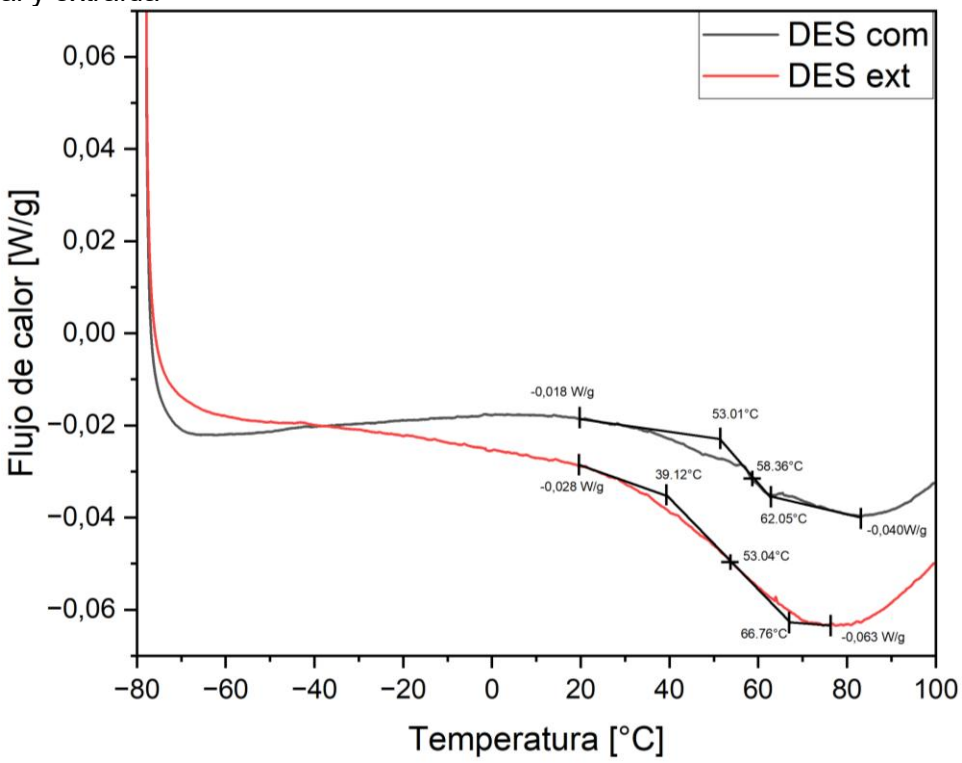
El análisis termogravimétrico evidencia una limitación térmica significativa asociada a la naturaleza de sus componentes orgánicos. Si bien ambos DES muestran una notable estabilidad hasta aproximadamente 60 °C, a partir de esta temperatura se inicia una pérdida de masa que compromete la integridad del DES, lo que restringe su aplicabilidad en procesos que involucren condiciones térmicas elevadas.

4.3.3 Análisis calorimétrico

El análisis del comportamiento térmico de los DES se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un intervalo de temperatura entre -80 y 100 °C. En la Figura

14 se presentan los termogramas correspondientes a dos formulaciones con igual composición de cloruro de zinc y etilenglicol, diferenciadas únicamente por la procedencia de la cafeína: grado comercial o extraída de residuos del proceso de beneficio del café.

Figura 4-29. Comparación de los termogramas DSC de los DES a base de cafeína comercial y extraída



Fuente: Elaboración propia.

En ambos casos, los perfiles obtenidos resultaron muy similares, con características típicas de materiales amorfos y sin transiciones definidas de fusión o cristalización. Este tipo de comportamiento es consistente con lo descrito en la literatura para otros sistemas, como el eutéctico ácido malónico:cloruro de colina (1:1), reportado por Morrison *et al*. [126], cuyo análisis térmico en el mismo rango de temperaturas solo evidenció un cambio en la pendiente de la línea base cerca de -50 °C, asociado a una transición vítrea. De manera análoga, en los sistemas aquí estudiados se observó un cambio de pendiente alrededor de -45 °C, lo que indica la formación de un estado vítreo al enfriarse, sin que ocurra cristalización.

En la región de 30 a 70 °C, ambos DES presentaron procesos endotérmicos con algunas diferencias notorias. El sistema con cafeína comercial exhibió una señal endotérmica a 53 °C, seguida de un cambio de pendiente a 58,36 °C y un mínimo de flujo de calor de -0,040 W/g próximo a los 80 °C, valor relacionado con la degradación del clorhidrato de cafeína. En contraste, el sistema elaborado con cafeína extraída mostró una absorción de calor más pronunciada, con un mínimo más profundo (-0,063 W/g) y un punto de inflexión ligeramente desplazado hacia 53,04 °C. Este comportamiento sugiere una mayor complejidad estructural del sistema, posiblemente vinculada a la presencia de trazas residuales provenientes del proceso de extracción, las cuales podrían incrementar la demanda energética necesaria para la reorganización térmica.

5. Conclusiones

Todas las mezclas eutécticas binarias evaluadas presentaron T_g considerablemente menores que los puntos de fusión de sus componentes puros, con valores en el rango de 0 °C a -60 °C. Este resultado confirma la naturaleza eutéctica de los sistemas, evidenciando la formación de estructuras altamente organizadas que reducen de manera notable la temperatura de solidificación en comparación con los constituyentes individuales.

El estudio de las propiedades fisicoquímicas mostró una clara influencia del HBD. Se identificó una tendencia en la cual un mayor grado de funcionalización molecular del HBD se tradujo en incrementos de viscosidad y densidad, siguiendo el orden PEG < ETG < GLI. Este comportamiento se asocia con la capacidad creciente de estos compuestos para establecer redes de enlaces de hidrógeno, que restringen la movilidad molecular y favorecen estructuras más densas y rígidas. Por otra parte, el tipo de sal metálica empleada como HBA también ejerció un efecto, aunque menos pronunciado. En este caso, la viscosidad, densidad y T_g aumentaron progresivamente en el orden $CuCl_2$ < $ZnCl_2$ < $FeCl_3$, lo cual puede explicarse por las diferencias en la capacidad de coordinación y la densidad electrónica de los cationes metálicos.

La modificación de la relación molar del haluro metálico también alteró de forma significativa las propiedades de los sistemas. El aumento de la proporción de sal de 1:4 a 1:2 produjo un ligero descenso en el punto de solidificación y un incremento moderado en la viscosidad. Sin embargo, cuando la relación se elevó de 1:4 a 3:4, la viscosidad y la T_g crecieron de manera abrupta, mientras que la densidad se incrementó de manera casi lineal, con una variación cercana a 0,3 g/mL. Estos hallazgos sugieren que existe un límite de concentración de sal a partir del cual las interacciones estructurales se intensifican y reducen notablemente la movilidad de las especies.

El incremento en el contenido de clorhidrato de cafeína dentro de los sistemas eutécticos condujo a un aumento progresivo de la viscosidad, acompañado de una disminución en la densidad. Esta diferencia indica que la incorporación de CafCl altera el empaquetamiento del DES, generando una red menos compacta pero con interacciones intermoleculares más fuertes, lo que se traduce en mayor resistencia al flujo. En consecuencia, concentraciones elevadas de cafeína podrían representar una limitación en aplicaciones prácticas, especialmente en procesos como la desulfuración de combustibles, donde el compuesto desempeña un papel activo.

La temperatura se confirmó como un factor determinante en la aplicabilidad de los solventes formulados. Los ensayos reológicos demostraron que, por encima de 60 °C, la viscosidad disminuye de manera considerable, alcanzando valores adecuados para procesos gobernados por la transferencia de masa. Sin embargo, los análisis termogravimétricos revelaron una estabilidad térmica reducida, con inicio de descomposición a partir de 50 °C. Esta situación define una ventana de operación estrecha, en la cual debe equilibrarse la eficiencia del sistema con la preservación de su estabilidad estructural.

Finalmente, en lo que respecta al uso de clorhidrato de cafeína obtenido de residuos de café, se comprobó que el procedimiento de protonación mediante burbujeo de HCl en etanol fue efectivo y, además, proporcionó un grado adicional de purificación, como se evidenció en los análisis de ^{1}H-RMN y TGA. No obstante, la presencia de trazas de impurezas dificultó parcialmente la reproducibilidad en la formulación de los DES. A pesar de ello, se logró sintetizar un sistema empleando cafeína extraída, cuyas propiedades reológicas no difirieron significativamente de las del sistema preparado con cafeína de origen comercial. Estos resultados demuestran la viabilidad de emplear cafeína recuperada de residuos agroindustriales en la preparación de DES, lo que representa un avance hacia el aprovechamiento de subproductos y el impulso de estrategias de economía circular en el desarrollo de solventes sostenibles.

6. Sugerencias para trabajos futuros

- **Evaluación del desempeño en procesos de desulfuración bajo condiciones operativas reales:** Dado que el objetivo final de este trabajo es la aplicación de los DES desarrollados en la desulfuración de combustibles, resulta prioritario evaluar su compatibilidad con matrices hidrofóbicas representativas, tales como hexano, decano o tetradecano, que simulen el comportamiento de combustibles reales. Esta etapa preliminar permitirá determinar si existe contaminación cruzada de componentes del DES hacia la fase orgánica. Asimismo, se propone llevar a cabo ensayos de eficiencia de extracción de compuestos azufrados en condiciones más cercanas al entorno industrial, incluyendo sistemas en flujo continuo, procesos multietapa, diferentes tipos de combustibles (gasolina, diésel, crudos ligeros) y una gama de temperaturas que permita evaluar la eficiencia y estabilidad del sistema.

- **Optimización de la estabilidad térmica de los DES:** Considerando que los DES evaluados presentan limitaciones de estabilidad térmica a temperaturas superiores a 50 °C, se recomienda el desarrollo de nuevas formulaciones que mantengan una baja viscosidad a temperatura ambiente, pero con una mayor resistencia térmica. Para ello, se podrían explorar nuevos pares HBD–HBA, así como la adición de aditivos estabilizantes o la formulación de sistemas binarios o ternarios que minimicen la volatilidad o descomposición térmica sin comprometer las propiedades fisicoquímicas necesarias para la desulfuración.

- **Exploración de fuentes alternativas sostenibles para la formulación de DES:** El uso exitoso de cafeína extraída de residuos agroindustriales como materia prima para la formulación de DES abre la posibilidad de evaluar otras biomoléculas obtenidas de residuos lignocelulósicos, agrícolas o alimenticios. Se propone estudiar la incorporación de compuestos como alcaloides, polifenoles, ácidos orgánicos o

aminoácidos con grupos funcionales activos, siempre que ofrezcan compatibilidad estructural, estabilidad y capacidad de interacción con los HBA seleccionados.

- **Validación avanzada del método experimental para la determinación de T_g**: El procedimiento alternativo propuesto para la determinación de la temperatura de transición vítrea, basado en la inmersión en nitrógeno líquido y la observación de respuesta mecánica mediante tracción controlada, demostró resultados coherentes con los obtenidos mediante DSC. No obstante, es recomendable continuar su validación incluyendo un mayor número de sistemas eutécticos, análisis de repetibilidad y precisión, y comparación directa con métodos estándares, con el fin de consolidar este enfoque como una herramienta confiable, práctica y de bajo costo para estudios exploratorios.

- **Regeneración y reutilización de los DES en múltiples ciclos de operación:** Para garantizar la viabilidad técnica y económica de los DES en procesos industriales, es fundamental evaluar su comportamiento tras varios ciclos de extracción y regeneración. Se recomienda investigar métodos de recuperación y estudiar el impacto de estos tratamientos en la viscosidad, capacidad extractiva y estabilidad química de los sistemas.

- **Estudios moleculares y espectroscópicos avanzados**: Para comprender de manera más profunda la estructura interna y los mecanismos de interacción de los DES, se sugiere realizar estudios espectroscópicos complementarios, como espectroscopía Raman y RMN (preferiblemente en DMSO-d_6), así como simulaciones por teoría del funcional de la densidad (DFT) y dinámica molecular. Estos enfoques permitirán caracterizar la naturaleza y fortaleza de las interacciones intermoleculares en estado líquido, y serán particularmente útiles para modelar la interacción entre los DES y compuestos azufrados de interés, como tiofeno, benzotiofeno y sus derivados metilados, ampliamente estudiados en la literatura.

7. Referencias bibliográficas

[1] F. M. Kerton, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009. [Online]. Available: www.rsc.org/books

[2] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures," *Chemical Communications*, no. 1, pp. 70–71, 2003, doi: 10.1039/b210714g.

[3] Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, "INFORME DEL GERENTE AL 92 CONGRESO NACIONAL DE CAFETEROS," Bogotá, Nov. 2023.

[4] Federación Nacional de Cafeteros, "AL FINALIZAR EL AÑO CAFETERO 2023 – 2024 COLOMBIA SE CONSOLIDA COMO EL 2° PRODUCTOR DE CAFÉ ARÁBICA EN EL MUNDO." Accessed: Feb. 10, 2025. [Online]. Available: https://caldas.federaciondecafeteros.org/listado-noticias/al-finalizar-el-ano-cafetero-2023-2024-colombia-se-consolida-como-el-2-productor-de-cafe-arabica-en-el-mundo/

[5] J. Arcila Pulgarín, F. Farfán Valencia, A. M. Moreno Berrocal, L. F. Salazar Gutiérrez, and E. Hincapié Gómez, "Crecimiento y desarrollo de la planta de café," in *Sistemas de producción de café en Colombia*, 1st ed., H. F. Ospina O. and S. M. Marín L., Eds., Cenicafé, 2007, ch. 2, p. 309.

[6] P. J. Ramos Giraldo, J. R. Sanz Uribe, and C. E. Oliveros Tascón, "Identificación y clasificación de frutos de café en tiempo real, a través de la medición de color," *Cenicafé*, vol. 61, no. 4, pp. 315–326, 2010.

[7] N. Rodríguez Valencia, J. R. Sanz Uribe, C. E. Oliveros Tascón, and C. A. Rámirez Gómez, "Beneficio del café en Colombia," 2015.

[8] N. Rodríguez-Valencia, *Aplicación de la bioeconomía circular en el proceso de beneficio de café con cero residuos*. Cenicafé, 2023. doi: 10.38141/cenbook-0032.

[9] L. F. Restrepo Montoya and G. Villa Deossa, "ESTRATEGIAS PARA EL APROVECHAMIENTO DE LA PULPA DE CAFÉ EN LAS FINCAS CAFETERAS

DEL MUNICIPIO DE ANDES, ANTIOQUIA.," Trabajo de Grado, Tecnológico de Antioquia Institución Universitaria, Medellín, 2020.

[10] Y. F. Cortés, K. D. S. Rodríguez, and L. A. V. Marín, "Environmental impacts from coffee production and to the sustainable use of the waste generated," *Produccion y Limpia*, vol. 15, no. 1, pp. 93–110, Aug. 2020, doi: 10.22507/PML.V15N1A7.

[11] Y. F. Shang, J. L. Xu, W. J. Lee, and B. H. Um, "Antioxidative polyphenolics obtained from spent coffee grounds by pressurized liquid extraction," *South African Journal of Botany*, vol. 109, pp. 75–80, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.sajb.2016.12.011.

[12] S. Marzorati, A. Jiménez-Quero, A. Massironi, R. Nasti, and L. Verotta, "Circular valorization of coffee silverskin through supercritical CO2 for the production of functional extracts," *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 3, pp. 563–573, 2023, doi: 10.1039/D3SU00037K.

[13] L. S. Torres-Valenzuela, A. Ballesteros-Gómez, and S. Rubio, "Supramolecular solvent extraction of bioactives from coffee cherry pulp," *J. Food Eng.*, vol. 278, p. 109933, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2020.109933.

[14] S. Hu, A. Gil-Ramírez, M. Martín-Trueba, V. Benítez, Y. Aguilera, and M. A. Martín-Cabrejas, "Valorization of coffee pulp as bioactive food ingredient by sustainable extraction methodologies," Jan. 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.crfs.2023.100475.

[15] A. Vega, S. Reyes, J. De León, A. Bonilla, and H. Franco, "CUANTIFICACIÓN DE CAFEÍNA EN CAFÉS COMERCIALES DE PANAMÁ," 2014.

[16] M. J. Arnaud, *The pharmacology of caffeine*. Vevey, Switzerland, 1987.

[17] M. Bakherad, A. Keivanloo, E. Moradian, A. H. Amin, R. Doosti, and M. Armaghan, "Practical and efficient synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran using caffeine supported on silica as an ionic liquid solid acid catalyst," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 15, no. 12, pp. 2811–2819, Dec. 2018, doi: 10.1007/s13738-018-1468-y.

[18] W. Lee *et al.*, "Caffeine as an energy storage material for next-generation lithium batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 56, pp. 13–24, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ensm.2023.01.003.

[19] M. S. Al Mamun, T. Takaoka, and T. Komeda, "Caffeine-driven n-type doping in multilayer MoS2 field effect transistor," *Thin Solid Films*, vol. 809, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.tsf.2024.140591.

[20] S. S. Watts, K. Pal, N. Asthana, M. Bhattu, and M. Verma, “Green synthesis by extraction of caffeine for cosmeceutical application: A review,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1305, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.molstruc.2024.137733.

[21] D. Tsotetsi, D. O. Idisi, O. Fakayode, P. Mbule, and M. Dhlamini, “Stability of perovskite active layers induced by caffeine: A mini review,” *Next Research*, vol. 1, no. 2, p. 100022, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.nexres.2024.100022.

[22] A. Chaudhary, D. Mathur, R. Gaba, R. Pasricha, and K. Sharma, “Greening up organic reactions with caffeine: applications, recent developments, and future directions,” *RSC Adv.*, vol. 14, no. 13, pp. 8932–8962, 2024, doi: 10.1039/D4RA00432A.

[23] C. E. Góngora *et al.*, “A Novel Caffeine Oleate Formulation as an Insecticide to Control Coffee Berry Borer, Hypothenemus hampei, and Other Coffee Pests,” *Agronomy*, vol. 13, no. 6, p. 1554, Jun. 2023, doi: 10.3390/agronomy13061554.

[24] Q.-W. Zhang, L.-G. Lin, and W.-C. Ye, “Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review,” *Chin. Med.*, vol. 13, no. 1, p. 20, Dec. 2018, doi: 10.1186/s13020-018-0177-x.

[25] A. Ballesteros-Gómez, M. D. Sicilia, and S. Rubio, “Supramolecular solvents in the extraction of organic compounds. A review,” Sep. 2010. doi: 10.1016/j.aca.2010.07.027.

[26] C. Caballo, M. D. Sicilia, and S. Rubio, “Supramolecular Solvents for Green Chemistry,” in *The Application of Green Solvents in Separation Processes*, Elsevier, 2017, pp. 111–137. doi: 10.1016/B978-0-12-805297-6.00005-X.

[27] I. Ahmad, A. M. Syakfanaya, A. Azminah, F. C. Saputri, and A. Mun’im, “Optimization of betaine-sorbitol natural deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted extraction and pancreatic lipase inhibitory activity of chlorogenic acid and caffeine content from robusta green coffee beans,” *Heliyon*, vol. 7, no. 8, p. e07702, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07702.

[28] M. E. M. Braga, M. C. Gaspar, and H. C. de Sousa, “Supercritical fluid technology for agrifood materials processing,” *Curr. Opin. Food Sci.*, vol. 50, p. 100983, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.cofs.2022.100983.

[29] D. V. Bermejo, E. Ibáñez, G. Reglero, and T. Fornari, “Effect of cosolvents (ethyl lactate, ethyl acetate and ethanol) on the supercritical CO2 extraction of caffeine from green tea,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 107, pp. 507–512, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.supflu.2015.07.008.

[30] K.-J. Huang, J.-J. Wu, Y.-H. Chiu, C.-Y. Lai, and C.-M. J. Chang, “Designed Polar Cosolvent-Modified Supercritical CO2 Removing Caffeine from and Retaining Catechins in Green Tea Powder Using Response Surface Methodology,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, no. 22, pp. 9014–9020, Oct. 2007, doi: 10.1021/jf071161q.

[31] M. Sökmen, E. Demir, and S. Y. Alomar, “Optimization of sequential supercritical fluid extraction (SFE) of caffeine and catechins from green tea,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 133, pp. 171–176, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.09.027.

[32] S. Hu, A. Gil-Ramírez, M. Martín-Trueba, V. Benítez, Y. Aguilera, and M. A. Martín-Cabrejas, “Valorization of coffee pulp as bioactive food ingredient by sustainable extraction methodologies,” Jan. 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.crfs.2023.100475.

[33] J. A. Serna-Jiménez *et al.*, “Advanced extraction of caffeine and polyphenols from coffee pulp: Comparison of conventional and ultrasound-assisted methods,” *LWT*, vol. 177, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.lwt.2023.114571.

[34] L. Shen *et al.*, “A comprehensive review of ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: Principles, advantages, equipment, and combined technologies,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 101, p. 106646, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.ultsonch.2023.106646.

[35] G. R. Lopes, C. P. Passos, C. Rodrigues, J. A. Teixeira, and M. A. Coimbra, “Impact of microwave-assisted extraction on roasted coffee carbohydrates, caffeine, chlorogenic acids and coloured compounds,” *Food Research International*, vol. 129, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.foodres.2019.108864.

[36] R. Macías-Garbett *et al.*, “Combined Pulsed Electric Field and Microwave-Assisted Extraction as a Green Method for the Recovery of Antioxidant Compounds with Electroactive Potential from Coffee Agro-Waste,” 2022, doi: 10.3390/plants.

[37] P. D. Patil, S. P. Patil, R. K. Kelkar, N. P. Patil, P. V. Pise, and S. S. Nadar, “Enzyme-assisted supercritical fluid extraction: An integral approach to extract bioactive compounds,” Oct. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.tifs.2021.07.032.

[38] P. R. H. Surya, “DEEP EUTECTIC SOLVENTS,” Gajularamaram, Mar. 2023. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/369660977

[39] J. Garrido, “Cómo alcanzar -10 ºC con hielo y sal,” Universitat de València. Accessed: Feb. 07, 2025. [Online]. Available:

https://www.uv.es/uvweb/fisica/es/catalogo-demos/termodinamica/alcanzar-10-hielo-sal-1286053998301/DemoExp.html?id=1286111038321

[40] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications,” Nov. 12, 2024, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cr300162p.

[41] P. C. Trulove and R. T. Carlin, “The electrochemistry of Cu(I)-ethylene complex in ambient.temperature chloroaluminate molten saltse,” in *Proceedings if the international symposium on molten salts chemistry and technology*, 9th ed., vol. 93, M. L. Saboungi and H. Kojima, Eds., New Jersey: The Electrochemical Society , 1993, pp. 62–69.

[42] I.-W. Sun *et al.*, “Diels-Alder Reaction in Air-and Moisture-stable Zinc-containing Ionic Liquids,” 2004.

[43] L. L. Ban, P. Liu, C. H. Ma, and B. Dai, “Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl3/ionic liquids,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 24, no. 8, pp. 755–758, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.cclet.2013.04.031.

[44] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, and R. G. Freeman, “Ionic liquids based on FeCl3 and FeCl2. Raman scattering and ab initio calculations,” *Inorg. Chem.*, vol. 40, no. 10, pp. 2298–2304, May 2001, doi: 10.1021/ic001042r.

[45] F. S. Oliveira, A. B. Pereiro, L. P. N. Rebelo, and I. M. Marrucho, “Deep eutectic solvents as extraction media for azeotropic mixtures,” *Green Chemistry*, vol. 15, no. 5, pp. 1326–1330, 2013, doi: 10.1039/c3gc37030e.

[46] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, and D. Wilson, “Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 13, no. 22, pp. 6495–6501, 2007, doi: 10.1002/chem.200601738.

[47] B. B. Hansen *et al.*, “Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications,” Feb. 10, 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00385.

[48] S. S. Tak and D. Kundu, “Group contribution method promoted correlations of glass transition temperature of deep eutectic solvents,” *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, vol. 9, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.ctta.2023.100108.

[49] K. Mokadem, M. Korichi, and K. Tumba, “An enhanced group-interaction contribution method for the prediction of glass transition temperature of ionic liquids,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 425, pp. 259–268, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.06.015.

[50] A. T. H. Yeow *et al.*, “A comprehensive review on the physicochemical properties of deep eutectic solvents,” Jan. 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.rechem.2024.101378.

[51] Koehler Instrument Company Inc, “Kinematic Viscometers,” Products - Koehler Instrument Company, Inc.

[52] J. N. Al-Dawsari, A. Bessadok-Jemai, I. Wazeer, S. Mokraoui, M. A. AlMansour, and M. K. Hadj-Kali, “Fitting of experimental viscosity to temperature data for deep eutectic solvents,” *J. Mol. Liq.*, vol. 310, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113127.

[53] D. Peng, A. Alhadid, and M. Minceva, “Modeling the viscosity of binary eutectic systems at different compositions and temperatures,” *J. Mol. Liq.*, vol. 373, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.121258.

[54] A. F. Bouarab, J. P. Harvey, and C. Robelin, “Viscosity models for ionic liquids and their mixtures,” Jan. 14, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0cp05787h.

[55] A. P. Abbott, R. C. Harris, and K. S. Ryder, “Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 18, pp. 4910–4913, May 2007, doi: 10.1021/jp0671998.

[56] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. Alnashef, “Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures,” *Thermochim. Acta*, vol. 515, no. 1–2, pp. 67–72, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.tca.2010.12.022.

[57] F. S. Mjalli, “Mass connectivity index-based density prediction of deep eutectic solvents,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 409, pp. 312–317, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2015.09.053.

[58] J. Gross and J. Vrabec, “An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules,” *AIChE Journal*, vol. 52, no. 3, pp. 1194–1204, Mar. 2006, doi: 10.1002/aic.10683.

[59] D. Peng and M. Minceva, “Predicting the density and viscosity of deep eutectic solvents at atmospheric and elevated pressures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 582, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.fluid.2024.114086.

[60] T. L. Brown, E. LeMay, B. E. Bursten, and J. R. Burdge, *QUÍMICA LA CIENCIA CENTRAL*, 9th ed. PEARSON EDUCACIÓN, 2004. [Online]. Available: http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html

[61] A. R. R. Teles, E. V. Capela, R. S. Carmo, J. A. P. Coutinho, A. J. D. Silvestre, and M. G. Freire, “Solvatochromic parameters of deep eutectic solvents formed by ammonium-based salts and carboxylic acids,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 448, pp. 15–21, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.fluid.2017.04.020.

[62] D. Blanco, N. Rivera, P. Oulego, M. Díaz, R. González, and A. H. Battez, “Novel fatty acid anion-based ionic liquids: Contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter,” *J. Mol. Liq.*, vol. 288, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110995.

[63] A. S. Yahia, A. E. Hassanien, F. Mohamed, R. M. Mahani, G. M. Turky, and A. A. Ramadan, “A dielectric spectroscopy study of deep eutectic mixtures of glycerol and hydroxyl ammonium chloride in liquid and glassy states,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 289, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126500.

[64] Z. Aman, H. W. Khan, L. M. Kee, M. Goto, and M. Moniruzzaman, “Solubility Enhancement of valine using deep eutectic Solvents: COSMO-RS and experimental validation,” *J. Mol. Liq.*, vol. 423, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.molliq.2025.126949.

[65] J. B. Chagnoleau, N. Papaiconomou, X. Fernandez, and J. A. P. Coutinho, “Using COSMO-RS to design organic biphasic systems containing deep eutectic solvents for the separation of natural compounds,” *J. Mol. Liq.*, vol. 393, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.molliq.2023.123601.

[66] C. Nuñez, “Explicación de qué son los combustibles fósiles,” National Geographic.

[67] R. Abro *et al.*, “A Review for Extractive Desulfurization of Fuel Oils using Ionic Liquids,” *RSC Adv.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–100, Jan. 2013.

[68] X. Ma, L. Sun, and C. Song, “A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications,” 2002.

[69] F. Lima, L. C. Branco, A. J. D. Silvestre, and I. M. Marrucho, “Deep desulfurization of fuels: Are deep eutectic solvents the alternative for ionic liquids?,” *Fuel*, vol. 293, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120297.

[70] Ecopetrol, “Calidad de combustibles: más de tres décadas de mejora continua.” Accessed: Jan. 13, 2023. [Online]. Available: https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/Home/sostecnibilidad/ambiental/aire-limpio/calidad-combustibles

[71] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “ANÁLISIS DE IMPACTO NORMATIVO DEFINICIÓN DEL PROBLEMA NORMA NACIONAL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES DIESEL Y BIODIESEL,” Bogotá, 2019.

[72] J. H. Arango, “Calidad de los combustibles en Colombia,” *revista de ingeniería*, vol. 29, May 2009.

[73] Fuels Europe, “Statistical Report 2023,” 2023.

[74] Z. Li *et al.*, “Extraction process of dibenzothiophene with new distillable amine-based protic ionic liquids,” in *Energy and Fuels*, Jun. 2012, pp. 3723–3727. doi: 10.1021/ef3005064.

[75] P. Sikarwar, V. Gosu, and V. Subbaramaiah, “An overview of conventional and alternative technologies for the production of ultra-low-sulfur fuels,” *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 35, no. 6, pp. 669–705, Aug. 2019, doi: 10.1515/revce-2017-0082.

[76] O. O. Sadare, F. Obazu, and M. O. Daramola, “Biodesulfurization of petroleum distillates—current status, opportunities and future challenges,” Dec. 01, 2017, *MDPI AG*. doi: 10.3390/environments4040085.

[77] D. Boniek, D. Figueiredo, A. F. B. Dos Santos, and M. A. De Resende Stoianoff, “Biodesulfurization: A mini review about the immediate search for the future technology,” Jan. 04, 2015, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s10098-014-0812-x.

[78] P. Derikvand, Z. Etemadifar, and D. Biria, “Taguchi optimization of dibenzothiophene biodesulfurization by Rhodococcus erythropolis R1 immobilized cells in a biphasic system,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 86, pp. 343–348, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.ibiod.2013.10.006.

[79] A. Abin-Fuentes, M. E. S. Mohamed, D. I. C. Wang, and K. L. J. Prather, “Exploring the mechanism of biocatalyst inhibition in microbial desulfurization,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 79, no. 24, pp. 7807–7817, Dec. 2013, doi: 10.1128/AEM.02696-13.

[80] J. H. Kim, X. Ma, A. Zhou, and C. Song, “Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism,” in *Catalysis Today*, Jan. 2006, pp. 74–83. doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.017.

[81] J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, and J. L. G. Fierro, “Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels,” Jul. 2010. doi: 10.1002/jctb.2371.

[82] J. M. Fraile *et al.*, “Heterogeneous titanium catalysts for oxidation of dibenzothiophene in hydrocarbon solutions with hydrogen peroxide: On the road to oxidative desulfurization,” *Appl. Catal. B*, vol. 180, pp. 680–686, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.018.

[83] C. Li *et al.*, “Extraction desulfurization process of fuels with ammonium based deep eutectic solvents,” *Green Chemestry*, 2013, doi: 10.1039/c0xx00000x.

[84] J. D. Holbrey, I. López-Martin, G. Rothenberg, K. R. Seddon, G. Silvero, and X. Zheng, “Desulfurisation of oils using ionic liquids: Selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency,” *Green Chemistry*, vol. 10, no. 1, pp. 87–92, Jan. 2008, doi: 10.1039/b710651c.

[85] M. Francisco, A. Arce, and A. Soto, “Ionic liquids on desulfurization of fuel oils,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 294, no. 1–2, pp. 39–48, 2010, doi: 10.1016/j.fluid.2009.12.020.

[86] N. H. Ko *et al.*, “Extractive desulfurization using Fe-containing ionic liquids,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 3, pp. 1687–1690, May 2008, doi: 10.1021/ef7007369.

[87] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, and P. Wasserscheid, “Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids,” *Chemical Communications*, vol. 23, pp. 2494–2495, Dec. 2001, doi: 10.1039/b108411a.

[88] H. S. Butt, K. C. Lethesh, and A. Fiksdahl, “Fuel oil desulfurization with dual functionalized imidazolium based ionic liquids,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 248, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116959.

[89] E. Li, Y. Zhu, Y. Xu, Y. Zhang, and P. Yao, “Desulfurization of gasoline by [C4, 6, 8mim]Br/FeCl3 ILs collaboration with CTAB,” *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, vol. 56, no. 2, pp. 310–321, 2021, doi: 10.1080/01496395.2020.1713817.

[90] Y. Wang *et al.*, “The extractive desulfurization of fuels using ionic liquids based on FeCl3,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 12, pp. 1203–1210, Aug. 2010, doi: 10.1080/10916460903066148.

[91] T. J. Ren, J. Zhang, Y. H. Hu, J. P. Li, M. S. Liu, and D. S. Zhao, “Extractive desulfurization of fuel oil with metal-based ionic liquids,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 26, no. 9, pp. 1169–1173, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.cclet.2015.05.023.

[92] S. B. MK, S. Mehra, A. Kumar, and S. Kancharla, “Diesel purification through imidazole-based deep eutectic solvents: Desulfurization, dearomatization, and denitrogenation,” *Fuel*, vol. 387, May 2025, doi: 10.1016/j.fuel.2025.134317.

[93] W. Zhang, P. Xu, Z. Chen, Q. Liu, G. Li, and P. Cui, “Carboxylic acid-based deep eutectic solvent for efficient desulfurization: Experimental and computational thermodynamics,” *Fuel*, vol. 378, p. 132975, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2024.132975.

[94] C. Shu and T. Sun, “Extractive desulfurisation of gasoline with tetrabutyl ammonium chloride-based deep eutectic solvents,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 8, pp. 1336–1343, May 2016, doi: 10.1080/01496395.2016.1155602.

[95] J. J. Li, H. Xiao, X. D. Tang, and M. Zhou, “Green Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents as Solvents for Extractive Desulfurization,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 7, pp. 5411–5418, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00471.

[96] Z. S. Gano, F. S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, and I. M. Alnashef, “Desulfurization of liquid fuel via extraction with imidazole-containing deep eutectic solvent,” *Green Processing and Synthesis*, vol. 6, no. 5, pp. 511–521, Sep. 2017, doi: 10.1515/gps-2016-0124.

[97] L. Xu *et al.*, “Hydrogen bonding boosted oxidative desulfurization by ZnCl2/boric acid/polyethylene glycol-based ternary deep eutectic solvents,” *J. Mol. Liq.*, vol. 368, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.120725.

[98] D. Zhu *et al.*, “Uncovering structure-activity relationships in Brønsted acidic deep eutectic solvents for extractive and oxidative desulfurization,” *Appl. Catal. B*, vol. 363, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.apcatb.2024.124774.

[99] C. Y. Lim, M. F. Majid, S. Rajasuriyan, H. F. M. Zaid, K. Jumbri, and F. K. Chong, “Desulfurization performance of choline chloride-based deep eutectic solvents in the presence of graphene oxide,” *Environments - MDPI*, vol. 7, no. 11, pp. 1–17, Nov. 2020, doi: 10.3390/environments7110097.

[100] D. Jin *et al.*, “One-pot extractive and oxidative desulfurization of fuel with ternary dual-acid deep eutectic solvent,” *Fuel*, vol. 329, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125513.

[101] S. E. E. Warrag *et al.*, “Effect of the Type of Ammonium Salt on the Extractive Desulfurization of Fuels Using Deep Eutectic Solvents,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, no. 4, pp. 1088–1095, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00832.

[102] K. Zhang, S. Ren, X. Yang, Y. Hou, W. Wu, and Y. Bao, “Efficient absorption of low-concentration SO2 in simulated flue gas by functional deep eutectic solvents based

on imidazole and its derivatives," *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, pp. 128–134, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.06.081.

[103] S. R. Shirazinia, A. Semnani, M. Nekoeinia, M. Shirani, and A. Akbari, "Novel sustainable metal complex based deep eutectic solvents for extractive desulphurisation of fuel," *J. Mol. Liq.*, vol. 301, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112364.

[104] N. Khan and V. C. Srivastava, "Extractive desulfurization using ethylene glycol and glycerol-based deep eutectic solvents: engineering aspects and intensification using ultrasound," *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 180, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.cep.2022.108973.

[105] W. S. Ahmed Rahma, F. S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, and A. A. Al-Hashmi, "Polymeric-based deep eutectic solvents for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 120, pp. 271–283, 2017, doi: 10.1016/j.cherd.2017.02.025.

[106] A. Chaudhary, D. Mathur, R. Gaba, R. Pasricha, and K. Sharma, "Greening up organic reactions with caffeine: applications, recent developments, and future directions," Mar. 18, 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4ra00432a.

[107] M. Salami and A. Ezabadi, "A caffeine-based ionic liquid as a novel and eco-friendly catalyst for the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthenes under solvent-free conditions," *Research on Chemical Intermediates*, 2019, doi: 10.1007/s11164-019-03814-3.

[108] M. Salami and A. Ezabadi, "Synthesis of the nano-magnetic ionic liquid based on caffeine and its catalytic application in the synthesis of xanthenes," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 46, no. 10, pp. 4611–4626, Oct. 2020, doi: 10.1007/s11164-020-04224-6.

[109] E. Hataminejad and A. Ezabadi, "Design and exploration of caffeine-based Brönsted acidic ionic liquid (CaffBAIL) for the synthesis of DHPMs, xanthenediones, and acridinediones," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 48, no. 6, pp. 2535–2556, Jun. 2022, doi: 10.1007/s11164-022-04724-7.

[110] S. Dalvand, S. Yaghoubi, S. Morteza Mousavi-Khoshdel, and H. Ghafuri, "Investigating the application of caffeine-based ionic liquid modified by zinc bromide as an effective electrode in supercapacitor," *J. Energy Storage*, vol. 44, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.103323.

[111] G. Singh, M. Kaur, H. Kaur, and T. S. Kang, “Synthesis and complexation of a new caffeine based surface active ionic liquid with lysozyme in aqueous medium: Physicochemical, computational and antimicrobial studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 325, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.115156.

[112] L. Sofía Benavides-Maya, M. Felipe Torres-Perdomo, L. M. Ocampo-Carmona, and L. Echeverry-Vargas, “Experimental and Theoretical Study of the Synthesis of a Deep Eutectic Solvent Based on Protonated Caffeine, Ethylene Glycol, and ZnCl 2,” 2025, doi: 10.3390/molecules30071557.

[113] A. P. R. Santana, J. A. Mora-Vargas, T. G. S. Guimarães, C. D. B. Amaral, A. Oliveira, and M. H. Gonzalez, “Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods,” *J. Mol. Liq.*, vol. 293, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111452.

[114] “58-08-2 | CAS DataBase,” Chemicalbook. Accessed: Jun. 04, 2025. [Online]. Available: https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_58-08-2_IR1.htm

[115] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach.”

[116] M. U. Zubair, M. M. A. Hassan, and I. A. Al-Meshal, “Caffeine,” in *Analytical Profiles of Drug Substances*, vol. 15, 1986, pp. 71–150. doi: 10.1016/S0099-5428(08)60413-X.

[117] S. P. Ijardar, “Deep eutectic solvents composed of tetrabutylammonium bromide and PEG: Density, speed of sound and viscosity as a function of temperature,” *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 140, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jct.2019.105897.

[118] Y. Pei *et al.*, “Physicochemical properties and thermal-responsive phase separation of poly(ethylene glycol)-based ionic liquids,” *J. Mol. Liq.*, vol. 360, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119471.

[119] A. Yadav, S. Trivedi, R. Rai, and S. Pandey, “Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15-363.15)K,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 367, pp. 135–142, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2014.01.028.

[120] F. S. Ghareh Bagh, K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. Alnashef, “Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization,” *J. Mol. Liq.*, vol. 204, pp. 76–83, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.01.025.

[121] S. Roy, P. Mitra, and A. K. Patra, “Cu(II) complexes with square pyramidal (N2S)CuCl2 chromophore: Jahn–Teller distortion and subsequent effect on spectral and structural properties,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 370, no. 1, pp. 247–253, May 2011, doi: 10.1016/j.ica.2011.01.068.

[122] D. Reinen and M. Atanasov, “Fluxionality and stereochemistry of 5-coordinate Cu2+ complexes. The potential energy surface and spectroscopic implications,” *Chem. Phys.*, vol. 136, no. 1, pp. 27–46, Sep. 1989, doi: 10.1016/0301-0104(89)80126-0.

[123] R. M. Silverstein and F. X. Webster, *Spectrometric identification of organic compounds*, 6th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

[124] B. R. Dauner and D. L. Pringle, “Proton NMR analysis of heat exchange fluids containing ethylene glycol, propylene glycol, and water: A real-world experiment for the analytical laboratory,” *J. Chem. Educ.*, vol. 91, no. 5, pp. 743–746, May 2014, doi: 10.1021/ed400649f.

[125] H. G. Morrison, C. C. Sun, and S. Neervannan, “Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles,” *Int. J. Pharm.*, vol. 378, no. 1–2, pp. 136–139, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.ijpharm.2009.05.039.

Anexos

7.1 Anexo 1: Procedimiento de extracción cafeína mediante solventes convencionales

El siguiente fragmento corresponde a la sección experimental del segundo informe de avance del proyecto “APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DEL CAFÉ EN EL DESARROLLO DE LÍQUIDOS IÓNICOS BASE CAFEÍNA PARA LA DESULFURACIÓN DE COMBUSTIBLES” Código del Proyecto: 57586 de la autoría de: *Camilo Villazón Villazón, Andrés Jiménez Ascanio, Mónica Viviana Sandoval Rincón, Diego Camilo Durán García*. *Universidad Nacional de Colombia Sede de La Paz E-mail: diduran@unal.edu.co*

3. Parte experimental

Para esta sección experimental se consideraron los resultados obtenidos en el segundo bloque de extracción, como se detalla en el "Anexo 1 - Documento Técnico Informe Sede de La Paz" (Primer informe de avance). Estos resultados revelaron que los procesos enzimáticos influyen en la extracción y cuantificación de la cafeína presente en la cáscara de café [13]. Por lo tanto, como primer paso en el pretratamiento de la cáscara de café, se propuso el empleo de hidrólisis química y la fermentación. Ambos procedimientos se muestran a continuación.

3.1 Hidrólisis alcalina como método de pretratamiento de la cáscara de café

Con el propósito de mejorar la extracción de la cafeína a partir de la matriz vegetal (cáscara de café), se realizó una hidrólisis alcalina al material vegetal molido y seco (100 g). Se empleó una solución de NaOH al 2%, y una relación masa/solvente de 1:5 (1 g de cáscara de café seca y molida en 5 mL de solución de NaOH al 2%) [14]. Esta solución se llevó a un sistema de reflujo y se mantuvo a la temperatura de ebullición del solvente durante una hora. Después de finalizar la hidrólisis, la mezcla se filtró al vacío para separar la fase sólida de la fase líquida. Se realizaron sucesivos lavados de la fase sólida con agua destilada para maximizar la recuperación de la solución hidrolizada. Posteriormente, la muestra fue sometida a secado a temperatura ambiente hasta alcanzar un peso

constante, garantizando la estabilidad de la materia. El pH de la solución resultante de la hidrólisis fue ajustado a 12,1 [15], con el objetivo de optimizar las condiciones para la extracción subsiguiente, la cual se llevó a cabo mediante la metodología de extracción líquido-líquido tanto por lotes como en continuo.

3.2 Fermentación alcohólica como método de pretratamiento de la cáscara de café

La fermentación fue uno de los métodos de pretratamiento de la cáscara de café seca y molida para mejorar la extracción de cafeína. Para la fermentación se usó una relación Sustrato:solvente 1:10 (1 gramo de cáscara de café seca en 10 mL de agua destilada esteril). Se pesaron 100 g de cáscara de café y se usó un volumen total de agua estéril de 1 L. Paralelamente se realizó la activación de la levadura tomando 0,25 g de levadura y 0,125 g de azúcar en 10 mL de agua estéril a una temperatura de 30°C. Se agitó suavemente y se introdujo en baño María a 35 °C durante 30 minutos [16]. Después de 30 minutos se añadió la solución de levadura al reactor y se agitó para homogenizar la solución; de igual forma se le instaló una trampa de CO_2. La fermentación duró aproximadamente 72 horas a una temperatura de 30°C. Terminada la fermentación se separaron las fases mediante filtración al vacío, para el posterior uso de las diferentes matrices (sólida y líquida)

3.3 Destilación de matriz líquida de fermentación de cáscara de café

La destilación fue realizada a presión reducida con el fin de cuantificar el etanol producido durante la fermentación. Las condiciones del rotoevaporador fueron: Presión 90 mbar, 150 rpm y 3 diferentes temperaturas (40, 45 y 50°C). Se inició con 40°C y se aumentó la temperatura cada 20 min con el fin de evitar que se transfiera la solución a destilar al recolector (Véase **Figura 1**).

Figura 1. Equipo utilizado para la concentración de extractos por presión reducida (Rotavapor R-300 BUCHI)

3.4. Cuantificación de etanol

Con el fin de cuantificar la producción de etanol, se utilizó un alcoholímetro para determinar el porcentaje de etanol del destilado. Para validar la precisión del instrumento, se realizaron pruebas con soluciones de etanol a concentraciones conocidas (3%, 5% y 10%). Los resultados fueron fiables en las soluciones al 5% y 10% debido a que estas concentraciones se encontraban dentro del rango de sensibilidad óptima del alcoholímetro, mientras que la solución al 3% mostró mayor variabilidad o error en la medición. Las soluciones al 5% y 10% fueron utilizadas como referencia para calibrar el alcoholímetro y asegurar la precisión de las mediciones posteriores.**3.5. Extracción de cafeína de matriz líquida**

La solución fermentada, al igual que la hidrolizada, fue basificada antes de proceder con la extracción. La basificación se llevó a cabo ajustando el pH de ambas soluciones a 12,1 mediante la adición de NaOH, siguiendo las condiciones mencionadas previamente en el proceso de hidrólisis alcalina. Después del ajuste de pH, se aplicó la metodología de extracción líquido-líquido (LLE-C), como se detalla en el **apartado 3.1.**

3.6. Hidrólisis alcalina como post-tratamiento de la cáscara de café fermentada

Se usó la metodología del **apartado 3.2**, teniendo en cuenta la disminución de peso de la muestra sólida que ronda el 40%, a pesar de esto se usó el mismo volumen de solución de NaOH (2%). Posteriormente se usó la metodología del **apartado 3.6.2** (LLE-C).

3.6.1 Extracción sólido-líquido (Soxhlet)

Se tomó la matriz sólida de la fermentación y se realizó una extracción Soxhlet con 500 mL de etanol:agua en proporción 1:1 durante 20 horas. Este extracto se filtró, concentró y secó a peso constante.

3.6.2 Extracción líquido-líquido.

Se emplearon embudos de decantación de 250 mL para realizar la extracción líquido-líquido por lotes (LLE-L), a partir de 50 mL de la solución proveniente de la hidrólisis, con tres porciones de 50 mL de diclorometano (grado AR/ACS, 99.5%, Loba Chemie) como solvente de extracción. También, se empleó la extracción líquido-líquido en modo continuo (LLE-C), para lo cual se utilizó un extractor de 1 L, al cual se le adicionaron 700 mL de la solución proveniente de la hidrólisis y 700 mL de diclorometano (grado AR/ACS, 99,5%, Loba Chemie), durante 16 h, a la temperatura de ebullición del diclorometano de 40°C aproximadamente. Las soluciones resultantes de las extracciones con

diclorometano fueron sometidas a roto-evaporación hasta un volumen aproximado de 1 mL, para lo cual se empleó un rotaevaporador Buchi R-300 (30°C; 150 rpm; 650 mbar). Los extractos obtenidos se almacenaron en viales de 2 mL para llevar hasta sequedad con corriente de nitrógeno. Se disolvieron 1 mg de los extractos obtenidos en 10 mL de agua para realizar la posterior cuantificación de cafeína mediante espectroscopía UV-Vis a 273 nm.