UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis de solventes alternativos (líquidos iónicos y solventes eutécticos profundos) base cafeína protonada con potencial aplicación para la desulfuración de combustibles

Laura Sofia Benavides Maya

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2024

Síntesis de solventes alternativos (líquidos iónicos y solventes eutécticos profundos) base cafeína protonada con potencial aplicación para la desulfuración de combustibles

Laura Sofia Benavides Maya

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería: Materiales y Procesos

Director (a):

Ph.D. Luz Marina Ocampo Carmona

Codirector (a):

Ph.D. Luver Echeverry Vargas

Línea de Investigación:

Solventes verdes

Grupo de Investigación:

Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2024

Dedicatoria

Con todo mi amor y gratitud, dedico este logro a mi Mamá, quien ha sido mi fuente constante de inspiración. Sus sacrificios y apoyo incondicional han sido el combustible que me ha impulsado a seguir adelante en los momentos de duda y cansancio.

Esta tesis de maestría es un pequeño tributo a la mujer y madre excepcional que es, cada página escrita y cada desafío superado lleva impresa su fortaleza. Gracias por ser mi roca y mi mayor admiradora.

Hoy, al terminar esta etapa de mi vida académica, quiero agradecerle por enseñarme a ser valiente, a nunca dejar de perseguir mis sueños y a no depender de nadie más que de mí misma.

"Te amo para siempre, pero siempre es hoy".

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Laura Sofia Benavides Maya

18/10/2024

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, por el invaluable apoyo financiero recibido a través de las becas BEDA y la financiación otorgada al proyecto “Desarrollo de líquidos iónicos a base de cafeína para la desulfuración de combustibles” (código Hermes 54126). El respaldo proporcionado ha sido fundamental para el avance y desarrollo de esta investigación.

A mis directores de tesis Luz Marina Ocampo y Luver Echeverry por su orientación, tiempo, dedicación, y por su confianza en mí a lo largo de estos años de estudio.

A Daniel Jaramillo “Copito”, por su indispensable apoyo en la etapa experimental de este trabajo, su colaboración fue fundamental para orientar la investigación y encontrar el rumbo adecuado.

Al profesor Andrés Moreno, Juan Fernando Espinal y Estefanía Moná Arias del grupo de investigación QUIREMA de la Universidad de Antioquia, por su disposición y sus aportes significativos de experiencia y conocimientos.

A Manuel Felipe Torres, por su compañía a lo largo de todo este proceso, por su motivación y sus palabras de aliento en los momentos más desafiantes de esta investigación, por brindarme una amistad que ha trascendido lo académico y se ha convertido en un pilar fundamental en mi vida.

A mi mejor amiga Marcela Almeida, por ser un ejemplo inspirador en mi vida. Su constante determinación y capacidad para superar las adversidades han sido una fuente de inspiración y motivación para mí a lo largo de este proceso.

A mis amigos Manu, Sol, Isa, Gus, Dieguito, Caro y Ally por guiarme con sus consejos y mostrarme que siempre hay una luz incluso en los momentos más oscuros. Su fe en mí me ha impulsado a superar mis propias limitaciones y a seguir adelante con confianza. Han dejado una huella imborrable en mi corazón y estoy eternamente agradecida por tenerlos como amigos.

A mi compañero de vida, Manuel Martínez, quien me ha enseñado que la pasión por lo que se hace es el mayor tesoro que se puede poseer en la vida. Su amor incondicional y su paciencia han sido el motor para perseguir mis metas con determinación. Soy muy afortunada de tener a mi lado a una persona tan maravillosa.

Resumen

Síntesis de solventes alternativos (líquidos iónicos y solventes eutécticos profundos) base cafeína protonada con potencial aplicación para desulfuración de combustibles

En los últimos años, ha aumentado el interés por encontrar alternativas a los solventes convencionales para mejorar la sostenibilidad en los procesos químicos, destacándose los líquidos iónicos (ILs) y los solventes eutécticos profundos (DES) por sus propiedades únicas y aplicaciones diversas. En esta tesis de maestría, se sintetizaron ILs y DES basados en cafeína protonada para la desulfuración de combustibles modelo. Para esto, fue necesario la protonación de cafeína comercial, convirtiéndola en una sal de amonio cuaternaria, resultando en la formación de clorhidrato de cafeína (CafCl). Este producto se caracterizó mediante TGA, FTIR y RMN, confirmando la formación del enlace N-H en el anillo de imidazol de la cafeína.

Una vez protonada la cafeína, se sintetizó el IL compuesto por CafCl:$FeCl_3.6H_2O$ en dos relaciones molares (1:2 y 1:3), caracterizados mediante espectroscopía Raman para confirmar la formación del anión tetracloroferrato ($FeCl_4^-$). Además, se sintetizaron DES ternarios utilizando etilenglicol (EG) como donantes de enlaces de hidrógeno (HBD) y CafCl y $ZnCl_2$ como aceptores de enlaces de hidrógeno (HBAs), obteniendo dos DES ($ZnCl_2$:EG:CafCl) en relaciones 1:2.0.1 y 1:2:0.06, caracterizados por Raman.

Finalmente, se evaluó la capacidad extractiva de los ILs y DES en la desulfuración de un combustible modelo (MF) compuesto por dibenzotiofeno (DBT) en dodecano. Mediante un diseño factorial completo 2^3, se evaluaron tres factores: temperatura, relación IL/DES y cantidad de CafCl. El IL logró un porcentaje máximo de desulfuración de 12.9%, mientras que el DES alcanzó un 17.44%. Estos resultados sugieren que el mecanismo de desulfuración es la formación de puentes de hidrógeno entre el IL/DES y el MF.

Palabras clave: Líquidos iónicos (ILs), Solventes eutécticos profundos (DES), cafeína protonada (CafCl), combustible modelo (CM), aceptores de enlaces de hidrogeno (HBAs), donantes de enlaces de hidrogeno (HBDs).

Abstract

Synthesis of Alternative Solvents (Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents) Based on Protonated Caffeine with Potential Application for Fuel Desulfurization

In recent years, there has been increased interest in finding alternatives to conventional solvents to enhance sustainability in chemical processes, with ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DES) standing out due to their unique properties and diverse applications. In this master's thesis, ILs and DES based on protonated caffeine were synthesized for the desulfurization of model fuels. This required the protonation of commercial caffeine, converting it into a quaternary ammonium salt, resulting in the formation of caffeine hydrochloride (CafCl). This product was characterized by TGA, FTIR, and NMR, confirming the formation of the N-H bond in the imidazole ring of caffeine.

Once the caffeine was protonated, IL composed of CafCl: $FeCl_3.6H_2O$ was synthesized in two molar ratios (1:2 and 1:3), characterized by Raman spectroscopy to confirm the formation of the tetrachloroferrate anion ($FeCl_4^-$). Additionally, ternary DES were synthesized using ethylene glycol (EG) as the HBD and CafCl and $ZnCl_2$ as HBAs, obtaining two DES ($ZnCl_2$:EG:CafCl) in 1:2.0.1 and 1:2:0.06 ratios, characterized by Raman.

Finally, the extractive capacity of the ILs and DES was evaluated for the desulfurization of a model fuel (MF) composed of dibenzothiophene (DBT) in dodecane. Using a full factorial design 2^3, three factors were evaluated: temperature, IL/DES ratio, and amount of CafCl. The IL achieved a maximum desulfurization percentage of 12.9%, while the DES reached 17.44%. These results suggest that the desulfurization mechanism is the formation of hydrogen bonds between the IL/DES and the MF.

Keywords: Ionic liquids (ILs), Deep eutectic solvents (DES), Protonated caffeine (CafCl), Model fuel (MF), Hydrogen bond acceptors (HBAs), Hydrogen bond donors (HBDs).

Publicaciones y ponencias

Artículo sometido para Molecules.

Autores: L S Benavides Maya , M F Torres Perdomo, L M Ocampo-Carmona , and L J-Echeverry.

Título: Experimental and Theoretical Study of the Synthesis of a DES Based on Protonated Caffeine, Ethylene Glycol and $ZnCl_2$

Segundo seminario de investigación de materiales y nanotecnología (2do SIMN), Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

Autores: L S Benavides Maya , L M Ocampo-Carmona , and L J-Echeverry.

Título: Síntesis de líquidos iónicos base cafeína para la desulfurización de combustibles.

IV Simposio Internacional de Catálisis Ambiental y Energías Renovables, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

Autores: L S Benavides Maya , L M Ocampo-Carmona , and L J-Echeverry.

Título: Síntesis de solventes alternativos (líquidos iónicos y solventes eutécticos profundos) base cafeína protonada con potencial aplicación para la desulfuración de combustibles.

Nota científica: Cafeína sería útil para obtener combustibles menos contaminantes, Agencia de Noticias Unal

Enlace: https://agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/cafeina-seria-util-para-obtener-combustibles-menos-contaminantes

Contenido

Pág.

Resumen ..... **VI**

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

Lista de tablas ..... **XII**

Lista de símbolos y abreviaturas ..... **XIII**

Introducción **1**

1. Marco teórico y estado del arte **5**
1.1 Líquidos iónicos (ILs)……...6
1.2 Cafeína en líquidos iónicos……..8
1.3 Líquidos iónicos en desulfuración de combustibles……10
1.4 Solventes Eutécticos Profundos (DES)……15
1.5 Solventes Eutécticos Profundos en desulfuración de combustibles…… 18

2. Hipótesis y objetivos **23**
2.1 Objetivo general ...……23
2.2 Objetivos específicos……23

3. Metodología **24**
3.1 Activación del anillo de imidazol de cafeína……25
3.1.1 Reactivos químicos……25
3.1.2 Montaje y reacción…… 25
3.1.3 Caracterización de la cafeína protonada…… 28

3.2 Síntesis de líquidos iónicos (ILs) base cafeína protonada…… 28
3.2.1 Reactivos químicos……28
3.2.2 Montaje y reacción…… 29
3.2.3 Caracterización del IL obtenido…… 31

3.3 Síntesis de solventes eutécticos profundos (DES) base cafeína protonada……31

3.3.1 Reactivos químicos……31
3.3.3 Caracterización del DES obtenido……... 34

3.4 Evaluación de los ILs y DES sintetizados en la desulfuración de combustibles modelo…… 35
3.4.1 Reactivos químicos……35
3.4.2 Montaje de desulfuración…….. 35
3.4.3 Selección del combustible modelo (MF)…….. 36
3.4.4 Método de cuantificación de azufre…….. 36
3.4.5 Diseño experimental…… 37

4. Resultados y análisis……39
4.1 Caracterización de la cafeína protonada (CafCl)……. 40
4.1.1 TGA……...40
4.1.1 FTIR……..41
4.1.1 NMR……..42
4.2 Caracterización del IL obtenido a partir de cafeína protonada…… 45
4.3 Caracterización del DES obtenido a partir de cafeína protonada…… 46
4.4 Evaluación de los ILs y DES sintetizados en la desulfuración de combustibles modelo…… 49
4.4.1 Mecanismo de desulfuración de IL-DES en combustibles modelo…… 54

5. Conclusiones y recomendaciones..... 57
5.1 Conclusiones……57
5.2 Recomendaciones……58

Referencias 59

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Número de publicaciones de ILs a lo largo de los años. 6
Figura 1-2: Cationes y aniones usados en la síntesis de ILs 7
Figura 1-3: Comparación del número de publicaciones de ILs y DES..... 15
Figura 1-4: HBAs y HBDs usados en la síntesis de DES. 16
Figura 1-5: Costo de compuestos para la síntesis de DES. 18
Figura 3-1: Montaje para la protonación de cafeína..... 26
Figura 3-2. Reacción de la producción de cloruro de hidrógeno gaseoso. 26
Figura 3-3: Reacción para la protonación de cafeína..... 26
Figura 3-4 Reacción para la obtención de IL 29
Figura 3-5: CafFeCl_4 obtenido con relaciones molares 1:3 (a) y 1:2 (b). 31
Figura 3-6: DES ZnCl2:EG:CafCl 34
Figura 3-7: Montaje para el proceso de desulfuración. 35
Figura 3-8: Curva de calibración para DBT en dodecano. 36
Figura 4-1: Análisis termogravimétricos para la cafeína pura y protonada..... 40
Figura 4-2: Espectro FTIR de cafeína pura (a) y protonada (b) 41
Figura 4-3: Espectro NMR de la cafeína protonada. 42
Figura 4-4: Espectro NMR teórico simulado de cafeína 43
Figura 4-5: Espectros RAMAN para compuestos puros y IL..... 45
Figura 4-6: Espectros RAMAN para compuestos puros y DES ...……..48
Figura 4-7: Gráfica de efectos estandarizados y diagrama de Pareto para la desulfuración con IL (a) y DES (b)..... 51
Figura 4-8: Gráfica de efectos principales para la extracción con IL y DES. 52
Figura 4-9: Interacciones entre los factores en la desulfuración con IL…….53
Figura 4-10: Interacciones entre los factores en la desulfuración con DES……..54
Figura 4-11: Interacción entre el IL sintetizado y el MF……..……..58
Figura 4-12: Interacción entre el DES sintetizado y el MF…….……..59

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Propiedades de la cafeína 9
Tabla 1-2: Clases de compuestos azufrados presentes en combustibles 10
Tabla 1-3: Combinaciones de HBAs y HBDs usados en la síntesis de DES 22
Tabla 3-1: Cantidad de reactivos usados para la protonación de la cafeína 27
Tabla 3-1: Cantidad de reactivos usados para la obtención de $CafFeCl_4$ 30
Tabla 3-2: DES sintetizados a partir de cafeína protonada 32
Tabla 3-3: Niveles de factores para el diseño experimental 38
Tabla 3-4: Matriz de diseño para desulfuraciones con IL y DES 38
Tabla 4-1: Desplazamiento químico de protones de cafeína y CafCl 44
Tabla 4-2: Resultados de desulfuración del MF con IL y DES 49
Tabla 4-3 Análisis de varianza del diseño experimental 50

.

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
t	Tiempo de desulfuración	min
C_0	Concentración de azufre inicial	ppm
C_f	Concentración de azufre despues de la desulfuración	ppm

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
δ	Desplazamiento químico	ppm	-

Abreviaturas

Abreviatura	Término
IL	líquido iónico
DES	solvente eutéctico profundo
MF	combustible modelo
HA	aceptores de enlaces de hidrógeno
HB	donantes de enlaces de hidrógeno
TF	Tiofeno
3-metilTF	3-metiltiofeno
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
CafCl	clorhidrato de cafeína

EG	Etilenglicol
$ZnCl_2$	cloruro de zinc
$FeCl_3.6H_2O$	cloruro de hierro hexahidratado
$CafFeCl_4$	tetracloroferrato de cafeína
ChCl	cloruro de colina
TMAC	cloruro de tetrametilamonio
TBAC	cloruro de tetrabutilamonio
IMCl	cloruro de imidazol
PEG	Polietilenglicol
Gl	Glicerol
Pr	Propionato
MA	ácido malónico
TEG	Tetraetilenglicol
TBAB	bromuro de tetrabutilamonio
TPAB	bromuro de tetrapropilamonio
BA	ácido bórico
TGA	análisis termogravimétrico
FTIR	espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
NMR	resonancia magnética nuclear

Introducción

Esta tesis de maestría es el resultado de uno de los objetivos contemplados dentro del proyecto G8 titulado "Desarrollo de líquidos iónicos a base de cafeína para la desulfuración de combustibles" (Código Hermes 54126), llevado a cabo por el Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Este documento se centra en la síntesis de solventes alternativos como los líquidos iónicos (ILs) y solventes eutécticos profundos (DES) base cafeína protonada con potencial aplicación para la desulfuración de combustibles.

La necesidad de sintetizar solventes alternativos ha surgido como una respuesta a los crecientes desafíos ambientales asociados con el uso de solventes convencionales en diversas aplicaciones industriales, en las cuales son requeridas grandes cantidades de disolventes orgánicos para el desarrollo de reacciones químicas, procesos de extracción, separación, purificación, entre otros [1]. Aunque estos solventes son esenciales en los procesos químicos debido a que pueden ofrecer un mejor rendimiento en términos de solubilidad, capacidad de disolución y estabilidad, muchos de ellos son tóxicos y tienen efectos negativos en el medio ambiente y la salud humana [2].

Una posibilidad para la sustitución de solventes convencionales han sido los líquidos iónicos (ILs), que pueden tener todas las propiedades necesarias para ser considerados solventes como lo son la solvatación, funcionalidad química y estabilidad [3]. De igual manera los solventes eutécticos profundos (DES) tienen características similares a los ILs como baja volatilidad asociada a baja presión de vapor, estabilidad química y térmica, y posibilidad de disolver compuestos orgánicos e inorgánicos[4].

Desde el año 2001[5] se ha buscado implementar el uso de solventes alternativos y reutilizables para abordar los desafíos que enfrentan los métodos de desulfuración extractiva y oxidativa en los combustibles, como es el caso de la hidrodesulfuración (HDS) la cual presenta inconvenientes como las extremas condiciones de temperatura y presión, el alto consumo de energía e hidrógeno, el alto costo de catalizador y su baja eficacia para

la hidrogenación de compuestos aromáticos de azufre como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquílicos [6], [7] [8]. Una alternativa ha sido el uso de líquidos iónicos (ILs), que se caracterizan por su notable estabilidad térmica y química, baja inflamabilidad y alta conductividad iónica [9], [10].

La desulfuración de combustibles mediante ILs y DES se presenta como una solución prometedora y sostenible para reducir la contaminación del aire y cumplir con las regulaciones ambientales vigentes relacionadas con el contenido de azufre permitido en los combustibles. Por ejemplo, en Europa y China, el límite de azufre en gasolina y diésel es de 10 ppm [11], Estados Unidos alcanzó este mismo valor en 2017 [12]. Por otro lado, la legislación colombiana (Resolución 40103 de 2021) estableció que a partir de diciembre de 2021 el límite de azufre en gasolinas debería ser de 50 ppm, siendo el segundo país de Latinoamérica con la mejor calidad de combustibles después de Chile[13]. Esta ley también dicta que para el año 2030, las refinerías deberán disminuir dicha concentración hasta 10 ppm [14], [15].

En los últimos años se han usado ILs sintetizados base imidazol, en la desulfurización de combustibles, ya que han demostrado una buena capacidad de formar interacciones tipo π-π con compuestos aromáticos de azufre, estabilidad en condiciones oxidativas y reductoras y la baja viscosidad obtenida en los ILs sintetizados [16]. Sin embargo, el usar imidazol en la síntesis de ILs ha llevado a considerarlo como un compuesto relativamente tóxico pues al ser altamente soluble en agua, una liberación de IL de este tipo de procesos industriales en ambientes acuáticos puede conducir a la contaminación del agua [17]. Además, el imidazol para 2024 tendría un alto costo (452 USD/ kg) [18] comparado con otros compuestos utilizados en la síntesis de ILs, aumentando así los costos de producción y limitando su aplicación en grandes cantidades o a escala industrial.

Por esta razón, en esta investigación se plantea usar cafeína en la síntesis de solventes alternativos, ya que cuenta con dos subestructuras: un anillo de primidina y un anillo de imidazol, considerando que es un compuesto altamente usado en síntesis orgánica por su baja toxicidad, fácil manipulación y que para 2024 tiene un bajo costo en comparación con el imidazol (131 USD/kg) [19].

Para sintetizar ILs y DES base cafeína, es necesario activar el anillo de imidazol con el fin de formar una sal de amonio cuaternaria, que es indispensable en la síntesis de mezclas eutécticas con capacidad extractiva, las cuales son compatibles con una variedad de

aniones, como los haluros (cloruro, bromuro, yoduro) [20] , lo que les permite desempeñar un papel clave en el desarrollo y aplicación de ILs en diversas áreas, como la catálisis, la electroquímica, la separación de gases, la desulfuración de combustibles, entre otros.

Para lograr esto, es necesario plantear dos etapas: la primera de ellas es la protonación de la cafeína con un ácido fuerte, formando una sal de amonio cuaternaria a partir de una reacción de sustitución nucleofílica. En este caso específico, el ion H^+ del cloruro de hidrógeno actúa como un nucleófilo, siendo atraído hacia el átomo de nitrógeno de la estructura de imidazol debido a la densidad electrónica en el par solitario de electrones en dicho átomo [21] . Esta interacción conduce a la formación de un enlace covalente entre el ion H^+ y el nitrógeno, lo que resulta en la producción de cafeína protonada, conocida como clorhidrato de cafeína (CafCl).

En la segunda etapa de síntesis, es necesario la elección de compuestos que al reaccionar con CafCl permitan la formación de mezclas eutécticas que tengan afinidad con compuestos azufrados. En lo que respecta a la obtención de ILs, la incorporación de cloruro de hierro $FeCl_3$ podría proporcionar alta conductividad iónica, baja viscosidad y volatilidad, una acidez de Lewis intermedia y facilitaría el intercambio iónico debido a su capacidad para aceptar y donar electrones, lo que permite la síntesis de ILs con compuestos basados en imidazol [22]. Este compuesto también ha sido empleado como agente para tratamiento de aguas residuales, tratamiento de suelos, eliminación de fosfatos, eliminación de metales pesados, reacciones de oxido-reducción, entre otros [23].

En este caso, se usó su versión hexahidratada ($FeCl_3.6H_2O$) para la síntesis de ILs base cafeína protonada, debido a que se considera un compuesto químico de baja toxicidad, económico y con propiedades excelentes que lo han convertido en un catalizador eficiente en síntesis orgánica [24].

A pesar de todas las ventajas que implica trabajar con ILs, su síntesis puede ser compleja y muchas veces requieren de componentes costosos, es por lo que los DES han surgido como una alternativa a esta problemática. Los DES se pueden definir como una mezcla de dos o más sustancias químicas conocidas como aceptores y donantes de enlaces de hidrógeno (HBAs y HBDs, respectivamente) que, al combinarse en una proporción molar particular, presentan una depresión del punto de fusión y se vuelven líquidos a temperaturas menores a 100°C [25].

Por lo general, los componentes usados para la síntesis de DES son seguros y económicos, lo que los convierte en una opción atractiva para diversas aplicaciones [26]. Un ejemplo común es el uso de sales cuaternarias, como el cloruro de colina, que actúan como HBA [27], y es frecuente emplear urea, alcoholes, amidas, aminas o ácidos carboxílicos como HBD [28]. Una combinación adecuada de estos compuestos estará directamente asociada a las propiedades del DES, permitiendo direccionar su aplicación. Por otro lado, el uso de sales metálicas como HBAs y de alcoholes como HBDs en la síntesis de DES, ha resultado beneficioso debido a la capacidad que tienen estos compuestos para formar estructuras estables a través de enlaces de hidrógeno y coordinaciones con el metal [29].

Aunque la extracción con solventes verdes como los DES y ILs ha sido recientemente estudiada, el uso de cafeína para su síntesis es poco investigado. Los estudios de síntesis de solventes verdes base cafeína se han enfocado en la obtención de ILs para aplicaciones en el campo de catálisis y electroquímica [30] [31], [32]. La presencia de heteroátomos en la estructura molecular de la cafeína permitiría, a partir de ella, la obtención de un solvente alternativo con potencial aplicación extractiva, que, al ser comparado con los solventes orgánicos empleados tradicionalmente, contribuya a futuro a una alternativa más sostenible ambientalmente en el campo de la extracción de compuestos azufrados.

1. Marco teórico y estado del arte

En los últimos años, la necesidad de sustituir los solventes convencionales ha ganado una importancia creciente debido a la necesidad de desarrollar procesos industriales más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. Dentro de este ámbito, los líquidos iónicos (ILs) y los solventes eutécticos profundos (DES) han emergido como alternativas prometedoras a los solventes convencionales debido a sus propiedades únicas y su menor impacto ambiental.

En esta sección se abordarán varios conceptos relevantes para comprender el contexto y las aplicaciones de este tipo de solventes. Primero, se explorará la naturaleza y las propiedades de los ILs, destacando su estructura, características fisicoquímicas y las ventajas que presentan en comparación con los solventes tradicionales. También se presentan los avances en la integración de cafeína en la síntesis de estos solventes lo cual ha permitido su inclusión en el campo de la catálisis y la posibilidad de ampliar sus rangos de aplicación.

De igual manera se expondrán las ventajas de los DES y su síntesis en comparación con los ILs, sus mecanismos de formación, así como sus propiedades distintivas y potenciales aplicaciones.

Finalmente, se presentará una aplicación específica de estos solventes (ILs y DES) en la desulfuración de combustibles, un proceso crucial para la reducción de emisiones de azufre y la minimización del impacto ambiental de los combustibles fósiles. Se examinarán los avances recientes, los métodos de aplicación y los resultados obtenidos, proporcionando una visión integral de cómo estos solventes pueden contribuir significativamente a la mejora de los procesos industriales.

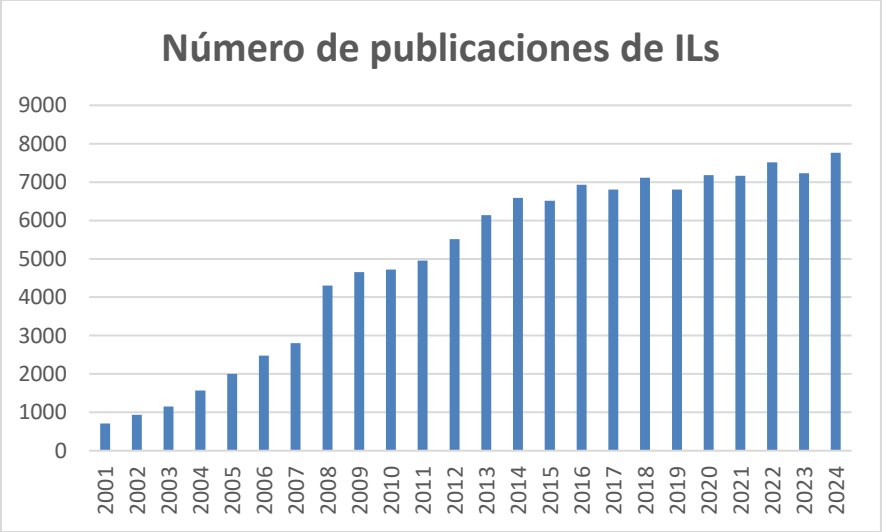
Esta revisión permitirá contextualizar el trabajo de investigación en el marco de los desarrollos actuales y futuros, destacando las oportunidades y desafíos que presentan los ILs y los DES en la búsqueda de soluciones más sostenibles.

1.1 Líquidos iónicos (ILs)

Se definen como sales iónicas que funden por debajo de los 100 °C, y la mayoría pueden ser líquidos a temperatura ambiente. Están formados por un catión orgánico, y un anión bien sea orgánico o inorgánico, lo que genera una especie química estable debido a las fuertes interacciones electrostáticas entre dichos iones, lo que les atribuye sus propiedades tan particulares [9], como baja inflamabilidad y volatilidad, son reciclables, cuentan con estabilidad térmica y sus propiedades pueden ser ajustables mediante elecciones adecuadas de cationes y aniones [8], es por eso que han sido considerados como sustitutos de los disolventes orgánicos volátiles comunes.

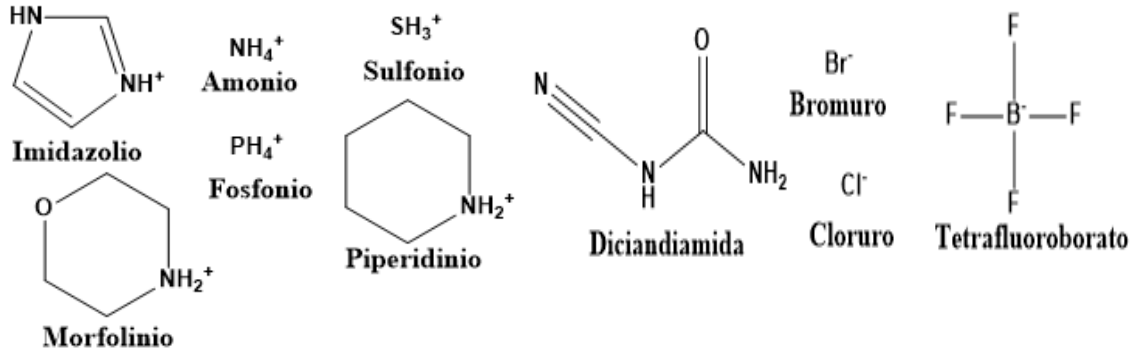
En las últimas décadas, la investigación sobre ILs se centra en el desarrollo de una química sostenible, la cual se ha desarrollado exponencialmente y ha demostrado el valor de los ILs en el tiempo. En la Figura 1-1 se presenta el número de publicaciones relacionadas con ILs a lo largo de los años, lo que demuestra su importancia en el campo de investigación para el desarrollo de solventes alternativos más amigables con el medio ambiente.

Figura 1-1: Número de publicaciones de ILs a lo largo de los años. (Fuente: Scopus).



Se les considera “disolventes de diseño” debido a su capacidad para ajustar y adaptar sus propiedades mediante la variación de los iones que los constituyen, estas pueden ajustarse con los grupos alquilo funcionalizados, los grupos sustituyentes, la longitud de la cadena alquílica presente en su estructura y la variación de la relación catión/anión [33]. Los cationes y aniones más comunes usados en la síntesis de líquidos iónicos se muestran en la Figura 1-2:

Figura 1-2: Cationes y aniones usados en la síntesis de ILs. Adaptada de [34]



Cationes Aniones

Al hablar de propiedades excepcionales cabe mencionar la importancia de su punto de fusión, ya que la presencia de grandes iones y cationes asimétricos reduce la energía reticular, lo que resulta en un punto de fusión más bajo que los solventes convencionales, además, la presencia de cadenas de alquilo pequeñas pueden formar ILs más simétricos que por consecuencia tienen puntos de fusión altos [35].

Dentro de las diferentes clases de ILs, las basadas en imidazol se encuentran entre las más estudiadas debido a sus distintas propiedades fisicoquímicas que incluyen solubilidad, estabilidad, viscosidad y conductividad, y que pueden ajustarse fácilmente mediante la introducción de diferentes sustituyentes químicos en el átomo de nitrógeno catiónico [36], además la selección del anillo de imidazol como catión, proporciona estabilidad en condiciones oxidativas y reductoras, facilidad en la síntesis y la baja viscosidad de los ILs obtenidos [8].

Los ILs pueden ser categorizados principalmente en dos generaciones basadas en el tipo de anión usado en la síntesis [37]:

- Primera Generación: Basados en Cloruro de Aluminio ($AlCl_3$), este tipo de ILs presentan sensibilidad al aire y a la humedad, debido a la rápida hidrólisis del $AlCl_3$ al entrar en contacto con la humedad. Esto puede corregirse con un remplazo con $ZnCl_2$, formando una mezcla eutéctica que disminuye drásticamente el punto de fusión.
- Segunda Generación: Son aquellos que están compuestos completamente de iones discretos como $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ y $[SbF_6]^-$. Generalmente son estables al aire y la humedad.

Los ILs Tienen aplicaciones en diferentes campos como la catálisis, electroquímica, procesos analíticos, industrias químicas y farmacéuticas [35]. Además, se ha investigado su uso en la extracción de biomasa, tratamientos de aguas residuales, síntesis de nanopartículas, reacciones enzimáticas, captura de CO_2 y desulfuración de combustibles [33].

1.2 Cafeína en líquidos iónicos

La cafeína (1,3,7-trimetilxantina) es un alcaloide perteneciente al grupo de las xantinas y se encuentra naturalmente en más de 60 especies de plantas. Se consume en alimentos y bebidas y en varios medicamentos [38]. Es un componente renovable de base biológica y se utiliza como material de partida en la síntesis química.

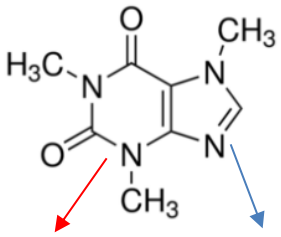
Es un compuesto aromático heterocíclico que presenta una estructura química compuesta por un núcleo de dos anillos fusionados, denominados purinas, que consisten en un anillo de imidazol y un anillo de pirimidina [39]. En la Tabla 1-1, se pueden ver algunas de las propiedades de la cafeína.

La síntesis de ILs base cafeína se ha investigado principalmente en el campo de catálisis como puede verse en las siguientes publicaciones:

- En 2019, Salami & Ezabadi [30] sintetizaron un IL base cafeína a partir de una sola etapa de reacción con ácido p-toluensulfónico, el IL resultante se caracterizó por FTIR, resonancia magnética nuclear (NMR) y análisis termogravimétrico (TGA), con el fin de usarlo para la producción de xantenos. Con este IL como catalizador, se obtuvo un 98% de rendimiento en la obtención de 1,8-dioxo-octahidroxantenos.

- Un año más tarde, los mismos autores [31] sintetizaron un IL magnético base cafeína como catalizador para la obtención de xantenos, pero esta vez la síntesis se llevó a cabo mediante la protonación de uno de los nitrógenos del anillo imidazol de la cafeína con ácido clorhídrico y el intercambio aniónico con cloruro de hierro hexahidratado. Finalmente, el IL fue caracterizado por RMN, espectrometría de masas, UV-vis y difracción de rayos-X (XRD). Los autores llegaron a la conclusión de que el IL obtenido es fácil de sintetizar, el tiempo de reacción usando este IL como catalizador en la producción de xantenos fue corto, además de que se presentó un alto rendimiento y se pudo reutilizar sin pérdida de eficiencia y estabilidad.

Tabla 1-1: Propiedades de la cafeína. Adaptado de [40]

Nombre común	Estructura	Propiedades
Cafeína	 Anillo de pirimidina diona Anillo de imidazol	**-**Masa molecular: 194.19 g/mol -Densidad:1.23 g/mL -Temperatura de fusión: 237°C -Temperatura de sublimación: 176°C -A 25°C se disuelven 22 mg de cafeína en 1 kg de agua- -También presenta solubilidad en solventes orgánicos como etanol, acetona y cloroformo.

- Dalvand *et al* en 2021 [32] sintetizaron un IL base cafeína para su uso como un electrodo efectivo en un supercapacitor. La síntesis se dio en tres etapas principales: la reacción de cafeína con dibromopropano y dimetilformamida; una segunda reacción con trietanolamina y finalmente la modificación con bromuro de zinc. El IL sintetizado retuvo el 80 % de la capacitancia inicial después de 20 000 ciclos a una densidad de corriente de 3 A/g. Los autores llegaron a la conclusión de que el electrodo de IL es una opción prometedora para su uso en supercondensadores.

- En ese mismo año, Singh *et al* [41] sintetizaron e investigaron un IL con propiedades tensioactivas a base de cafeína y sulfosuccinato de dioctilo, y su capacidad de formar complejos coloidales antimicrobianos con lisozima, descubriendo que exhiben una actividad antimicrobiana mejorada en comparación con el control y los antibióticos convencionales conocidos ampliando el campo de las aplicaciones de los ILs en el campo de la biomedicina.

1.3 Líquidos iónicos en desulfuración de combustibles

Los combustibles fósiles y los productos elaborados a partir de ellos varían en su contenido de azufre según los diferentes orígenes y operaciones de refinación. Se conocen los siguientes contenidos de azufre: 0,05-13,95 % para los petróleos crudos, 0,2-12 % para las lutitas bituminosas, 0,4-11,5% y para las arenas bituminosas. [42].

A su vez, se sabe que los compuestos azufrados ocasionan graves problemas de contaminación ambiental durante su combustión, debido a la formación de óxidos de azufre, que al mezclarse con el agua pueden dar lugar a la formación de ácido sulfúrico, conduciendo a la lluvia ácida y a problemas de corrosión. Además, el contenido de azufre puede conducir al envenenamiento de los catalizadores de los automotores utilizados para reducir las emisiones de hidrocarburos contaminantes, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno de los vehículos que funcionan con gasolina y diésel [43] . Algunos de los compuestos azufrados presentes en combustibles se presentan en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2: Clases de componentes azufrados presentes en combustibles. Adaptada de [44] , *R denota un grupo alquilo o arilo

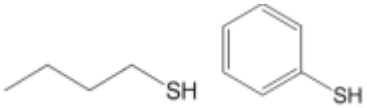
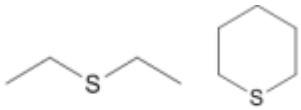
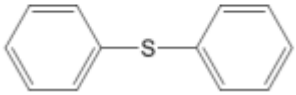
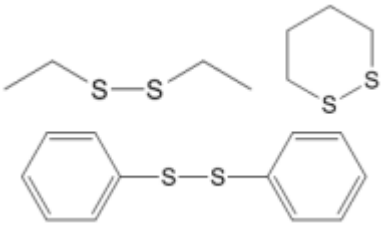
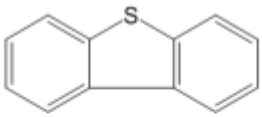
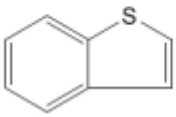
Compuesto Azufrado	Estructura general	Ejemplos
tioles	R-SH	
sulfuros	R-S-R	 

Tabla 1-2: (Continuación)

Compuesto Azufrado	Estructura general	Ejemplos
disulfuros	R-S-SR	
tiofenos simples y condensados		 

En el proceso de extracción de compuestos azufrados con ILs es importante resaltar la importancia de factores como lo son la viscosidad, la relación IL:combustible, la temperatura y la concentración inicial de azufre en el combustible. Por ejemplo, si se emplean ILs con viscosidades altas, esto puede causar que el equilibrio de extracción se de en un tiempo prolongado [45], además, esto causaría que se incremente el impedimento estérico y la densidad de electrones π aromáticos en los átomos de azufre, resultando en una baja eficiencia de eliminación de azufre con el tiempo [46].

Por otro lado, debido a que la síntesis de ILs generalmente es costosa, es preferible utilizar menos solvente para la desulfuración extractiva. Sin embargo, estudios han demostrado que la capacidad de extracción de azufre aumenta con una relación mayor de IL: combustible, ya que se garantizaría una mayor transferencia de compuestos sulfurados de la fase de combustible a la fase del IL [47].

El impacto de la temperatura en la eliminación de azufre y el coeficiente de partición es importante, ya que al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad de los solventes y eso conduce a una buena interacción entre el solvente y el combustible [48]. Estudios han demostrado que, al aumentar la temperatura, la remoción de azufre no se ve afectada, incluso puede ayudar a incrementarla [49], [50].

Los estudios del efecto de la concentración inicial de azufre han partido del supuesto de que la eficiencia de extracción es alta si la concentración inicial de azufre es alta, por el efecto del gradiente de concentración sobre la transferencia de masa. Sin embargo, se ha investigado el efecto de la concentración inicial de azufre en un rango de 500 ppm a 2500 ppm y se concluyó que la eficiencia de extracción de azufre se mantiene constante [51], esto muestra que la eficiencia en la desulfuración es relativamente independiente del contenido inicial de azufre.

La capacidad selectiva y la estabilidad de los ILs los convierten en una alternativa atractiva para la industria de los combustibles. Recientemente, se han realizado investigaciones para evaluar la eficiencia de la extracción de compuestos azufrados tanto de combustibles modelo (MF) como reales, utilizando ILs.

En 2008, Hee Ko *et al.* [52], sintetizaron ILs que contenían Fe^{+3}, preparados a partir de la reacción de $FeCl_3$ anhidro y 1-butil-2,3-dimetilimidazolio como extractante efectivos para la desulfuración de un MF que contenía DBT en n-octano. A condiciones ambientales y por un tiempo de 30 minutos, se concluyó que el porcentaje de azufre removido era de hasta un 99% cuando se tenía una relación molar de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio: $FeCl_3$ de 1:2, lo cual se atribuye al aumento de la acidez de Lewis, y la fluidez del IL.

Un año más tarde, Li *et al.* [53], sintetizaron ILs base cloruro de hierro $FeCl_3$ y cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM]Cl/$FeCl_3$), que se empleó para la eliminación de BT, DBT y 4,6-DMDBT en n-octano. La selectividad de eliminación de azufre para los compuestos de azufre siguió el orden de DBT > 4,6-DMDBT > BT. Se adicionó además peróxido de hidrógeno, alcanzándose una eliminación de DBT del 99.2 % con una relación de IL:MF de 1:3 a una temperatura de 30°C y un tiempo de 10 minutos.

En 2010, Wang *et al.* [54], también sintetizaron un IL compuesto por cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio y $FeCl_3$ para desulfurar un MF que contenía DBT en n-octano. Se estudiaron variables como tiempo de extracción, temperatura, la relación entre el IL y el MF y las etapas de extracción. Se logró la remoción de azufre de hasta el 67.6% a 30°C, con un tiempo de extracción de 30 minutos y una relación de IL:MF de 1:3. Además, mediante una extracción continua durante cuatro pasos, la eficiencia de desulfuración pudo alcanzar el 97.9 %.

Chen *et al* en 2012 [55], sintetizaron ILs basados en cloruro de 1-n-butil-3-metilimidazolio con otra sal de cloruro (MCl_2), evaluándose el efecto de los cationes (M= Zn, Fe, Cu, Mg, Sn, Co) en la eliminación oxidativa de compuestos de azufre de combustibles diésel con ayuda de una solución de peróxido de hidrógeno al 30% en peso como oxidante. La eficiencia de eliminación de azufre siguió el orden de los cationes Zn>Fe>Co>Mg >Cu > S. Con el IL que contenía $ZnCl_2$, se encontró que a una relación de 1:3 con 1-n-butil-3-metilimidazolio, la eliminación de azufre alcanzó un 99.9% después de 3 h a 45 °C y a una relación de IL:diésel de 1:2.

En 2013, Ban *et al.* [56] llevaron a cabo un estudio sobre la desulfuración extractiva de DBT, BT y 4,6-DMDBT en n-octano, utilizando un IL compuesto por cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio y $FeCl_3$ anhidro. En su investigación, exploraron diferentes variables, como la relación entre el cloruro de imidazol y el $FeCl_3$, la proporción entre el IL y el MF, la temperatura y el tiempo de extracción. Al utilizar una relación de IL:MF de 1:20, lograron una extracción de azufre de DBT en octano de hasta el 99.4 % a temperatura ambiente durante 30 minutos. Además, se evidenció que al aumentar la cantidad molar de IL: $FeCl_3$ a 1:2, se obtenía un IL a temperatura ambiente y la eliminación de azufre de 4,6-DMDBT y BT podría ser de hasta el 99.3 % y 96.2 %, respectivamente.

Más adelante en 2014, Gao *et al.* [57] llevaron a cabo una evaluación de diferentes ILs compuestos por cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM]Cl), cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio ([HMIM]Cl) y cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio ([OMIM]Cl) con $FeCl_3$ para desulfurar un MF compuesto por DBT en n-octano y los evaluaron también en gasolina. La eficiencia en la desulfuración llegó al 99% cuando el $FeCl_3$ estaba en exceso. Este aumento en la eficiencia se atribuyó a la interacción π-π entre las estructuras aromáticas de los compuestos de azufre y el sistema de anillos de imidazolio, favorecida por los grupos alquilo que donan electrones y un tamaño de catión más grande en los ILs [HMIM]Cl y [OMIM]Cl. Además, se logró una eliminación de azufre del combustible de gasolina en 85.8 %, utilizando el IL [HMIM]Cl: $FeCl_3$ (1:2) después de una etapa de extracción.

En 2015, Ren *et al.* [58] sintetizaron ILs basados en metales, utilizando como extractante para la desulfuración de DBT en n-octano. Se investigaron los efectos de varios aniones no metálicos como Br^-, Cl^-, OH^-, $[HSO_4]^-$ y $[BF_4]^-$, y metálicos como $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $MoCl_2$, $MnCl_2$; la relación molar IL: metal, la relación IL: MF, y los tiempos de extracción. Los resultados mostraron que el IL compuesto por 1-butil-3-metilimidazol y

$[HSO_4]^-$ combinado con $FeCl_3$ tenía la mejor capacidad desulfurante, eliminando cerca de un 100% de DBT a temperatura ambiente en cinco minutos a una relación IL:MF de 1:1.

En 2016, Yao *et al*. [59] sintetizaron una serie ILs a partir de cloruro de 1,1,3,3-tetrametilguanidinio y cloruro férrico anhidro ([TMG]Cl/$FeCl_3$). Los autores evaluaron diferentes relaciones molares de TMGCl: $FeCl_3$ y encontraron que la más adecuada es 1:1.5 debido a que se obtenía mayor fluidez del IL formado. Los resultados revelaron que [TMG]Cl/1.5$FeCl_3$ tenía una eficiencia de desulfuración del casi 100 % con una relación másica IL:MF de 1:4, a temperatura ambiente y a 5 minutos de extracción.

En ese mismo año, Safa *et al* [45] sintetizaron cuatro ILs: nitrato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][NO_3]), nitrato de 1-octil-3-metilimdazolio ([Omim][NO_3]), nitrato de 1-butilpiridinio ([BPy][NO_3]) y nitrato de 1-octilpiridinio ([OPy][NO_3]) y se utilizaron como extractante para la eliminación de DBT en n-dodecano. El IL que demostró la eficiencia más alta de extracción fue [Omim][NO_3], por lo que llegaron a la conclusión de que los ILs basados en imidazolio mostraron una mayor eficiencia de extracción de DBT que los basados en piridinio, debido a la longitud de la cadena alquílica del catión, removiendo hasta en un 94.8% el contenido de azufre a 25°C, con una relación de volumen IL:MF de 1:1 en una sola etapa de extracción

En 2021, Li *et al.* [60] desarrollaron ILs base imidazol con diferentes alcanos de cadena de carbono (C_4, C_6 y C_8) a partir de bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio y $FeCl_3$ anhidro, para mejorar el rendimiento de la desulfuración extractiva de DBT en n-octano. Los autores encontraron que a medida que aumentaba la cadena de carbono, se lograban mejores eficiencias de extracción, cerca del 80%. Además, cuando agregaron bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) al IL, la eficiencia aumentaba por encima de un 85% para lograr una mayor tasa de desulfuración. También estudiaron el efecto de varios parámetros como la relación molar IL:MF, tiempo de extracción, temperatura y la cantidad de CTAB añadida. Encontraron que las variables óptimas para lograr desulfuraciones por encima del 90%, son respectivamente: 1:5, 30 minutos, 40°C y 0.10 g.

En 2023 Caudle *et al.* [61] usaron dinámica molecular para estudiar las interacciones de siete ILs que tenían como catión bromuro de metil-imidazolio $[BMIM]^+$ y como aniones $[BF_4]^-$, $[CF_3CO_2]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CH_3CO_2]^-$, $[CH_3SO_4]^-$, $[NTF_2]^-$ y $[PF_6]^-$ con DBT y TF en n-dodecano. Un análisis estructural detallado sugirió que el TF y el DBT interactúan de

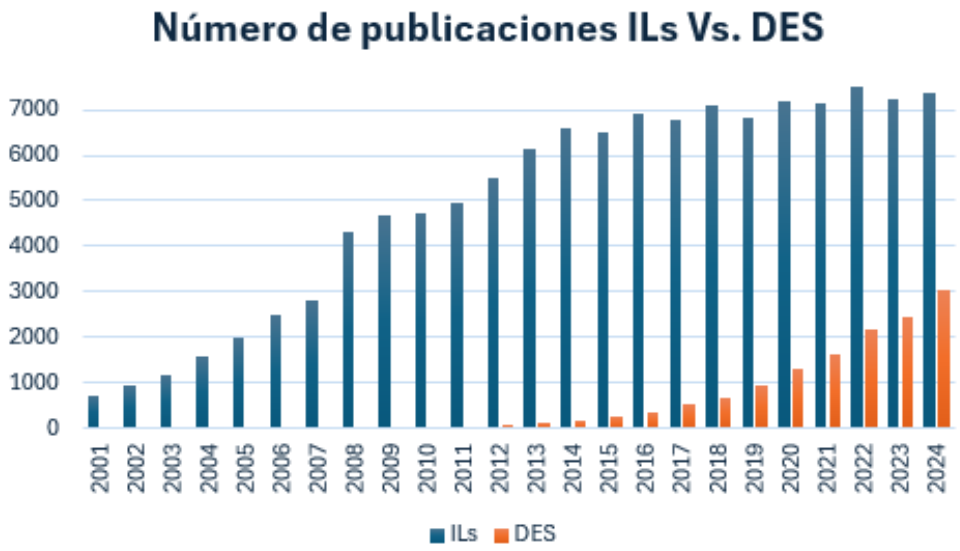
manera diferente con los ILs, ya que en el TF los hidrógenos del anillo interactúan con el anión, pero no hubo interacciones fuertes con el catión. Por otro lado, el análisis de DBT sugirió que los hidrógenos del anillo interactúan menos con el anión, pero se dan interacciones tipo π-π entre el anillo de tiofeno y el anillo de imidazol.

1.4 Solventes Eutécticos Profundos (DES)

Los DES han surgido como una alternativa prometedora debido a la sencillez en su síntesis, haciendo uso de compuestos menos costosos y tóxicos, en comparación con la de los ILs. Estas características los convierten en una opción atractiva para procesos que buscan solventes más sostenibles y eficientes [62].

Aunque en comparación con los ILs, el número de publicaciones sobre DES es todavía limitado, se ha observado un creciente interés en estos solventes como alternativas eco-amigables en diversas aplicaciones, que se puede evidenciar en la Figura 1-3. Entre ellas se incluyen la síntesis química, la absorción de gases, el procesamiento de biomasa, los electrolitos para dispositivos de almacenamiento de energía y las aplicaciones en el procesamiento de metales [63].

Figura 1-3: Comparación del número de publicaciones de ILs y DES. (Fuente: Scopus)



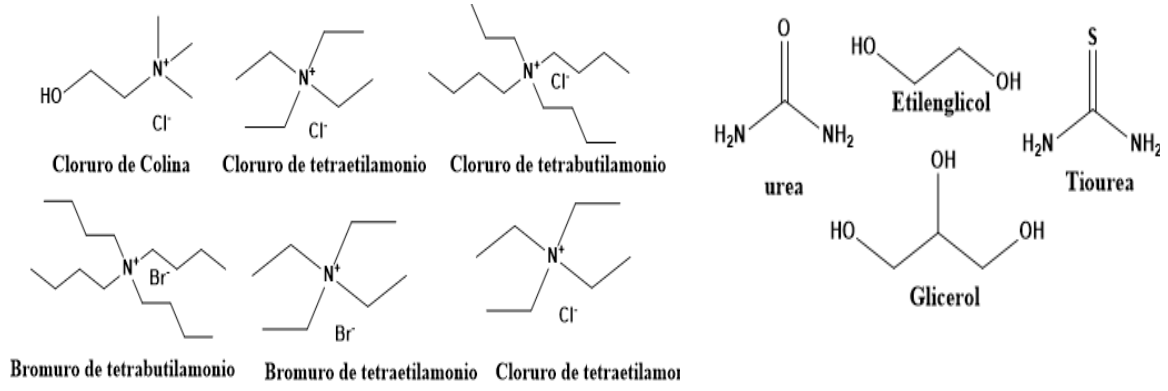
Los DES están constituidos por componentes puros que al mezclarse en una cierta proporción bajo un calentamiento suave pueden formar un líquido a temperatura ambiente. Entre sus propiedades se encuentran su baja toxicidad, capacidad de renovación,

sostenibilidad, facilidad de preparación ya que su síntesis no implica un paso de purificación y es reciclable, lo que reduce los costos de operación y los hace amigables con el medio ambiente [64]. La estructura de los DES se compone por aceptores de enlaces de hidrógenos (HBAs) y por donantes de enlaces de hidrógenos (HBDs). De acuerdo con el tipo de HBA y HBD que se forman, los DES se pueden clasificar en cuatro tipos [37]:

- Tipo I: A partir de una sal cuaternaria y un haluro metálico no hidratado. Un ejemplo sería la mezcla de la sal de cloroaluminato/imidazolio con cloruro de hierro ($FeCl_3$).
- Tipo II: A partir de una sal cuaternaria y un haluro metálico hidratado. Estos últimos son rentables y tolerantes al aire o la humedad.
- Tipo III: Se utilizan ampliamente en catálisis, electroquímica, preparación de materiales, almacenamiento de energía y separación. Están formados por sales cuaternarias y HBD. Algunos de los HBD más utilizados son el glicerol, etilenglicol, ácido oxálico, urea, ácido malónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido fórmico, ácido glutárico y ácido nítrico.
- Tipo IV: A partir de halogenuros metálicos y HBD.

En la Figura 1-4 se presentan los diferentes tipos de aceptores y donantes de enlaces de hidrógeno ampliamente usados en la síntesis de DES.

Figura 1-4: HBAs y HBDs utilizados en la síntesis de DES. Adaptada de [37]



HBAs *(a)* HBDs *(b)*

Dentro de los principales factores influyentes en la síntesis de DES se encuentran la viscosidad, la densidad y el punto de fusión.

- Viscosidad: Es común que los DES presenten alta viscosidad debido a los enlaces de hidrógeno entre cada componente, lo que resulta en una menor movilidad de especies libres dentro del DES [65]. Además, las viscosidades de los DES se ven afectadas por la naturaleza química de los HBA y HBD, temperatura, masa y la relación molar. La temperatura tiene un impacto significativo al romper la red de enlaces de hidrógeno entre HBAs y HBDs, lo que provoca viscosidades más bajas con el aumento de la temperatura [66].

- Densidad: La gran mayoría de DES presentan mayores densidades que el agua [65]. La densidad de los DES depende de la organización molecular y se ve afectada por la existencia de agujeros y vacantes dentro de la mezcla, que puede atribuirse a la relación molar HBA: HBD. Un aumento en la longitud de la cadena de alquilo del catión conduce a una disminución de la densidad, así como también una reducción con el aumento de la temperatura [66].

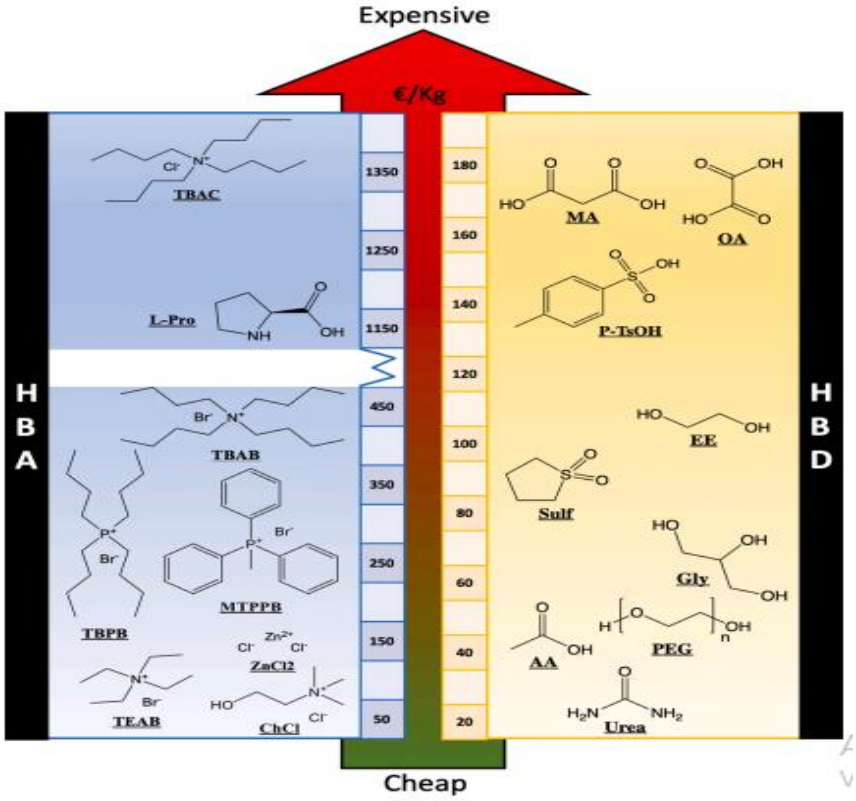
- Punto de fusión: El número de DES que son líquidos a temperatura ambiente es muy limitado, es por eso por lo que la elección de HBD es un punto crítico en la formación de un DES con un punto de fusión bajo. Se ha reportado que cuando se usan ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido levulínico, ácido malónico, ácido fenilpropiónico,entre otros) o polioles derivados del azúcar (por ejemplo, xilitol, D-isosorbida y D-sorbitol) se pueden obtener DES líquidos a temperatura ambiente [65].

Una ventaja de los DES en comparación con los ILs es su costo de producción más reducido. La Figura 1-5 presenta los precios promedio en 2021 de los materiales iniciales de DES que se aplican con mayor frecuencia en procesos de desulfuración [67].

En la síntesis de DES, los componentes se mezclan sin necesidad de etapas posteriores de purificación, lo que implica que no se requieran productos químicos adicionales. De hecho, la producción de DES es más sencilla y conlleva menos costos energéticos en comparación con la producción de ILs, en términos de tiempos de reacción y calentamiento. Otra ventaja se relaciona con el precio de los componentes iniciales

utilizados para la síntesis de DES, los cuales generalmente son significativamente más económicos que los utilizados en la síntesis de ILs [62].

Figura 1-5: Costo de compuestos para la síntesis de DES. Adaptada de [67].



1.5 Solventes Eutécticos Profundos en la desulfuración de combustibles

En 2013, *Li et al* [68] llevaron a cabo la síntesis de DES empleando cloruro de colina (ChCl), cloruro de tetrametilamonio (TMAC) y cloruro de tetrabutilamonio (TBAC) como HBAs, y ácido malónico (MA), glicerol (Gl), tetraetilenglicerol (TEG), etilenglicol (EG) y propionato (Pr) como HBDs. Su investigación reveló que los DES basados en cloruro de tetrabutilamonio y polietilenglicol (TBAC/PEG) logran la máxima eficiencia en la extracción de BT en n-octano. Además, evaluaron la influencia de la temperatura, la relación entre DES: MF y el tiempo de extracción. Los autores identificaron que las condiciones óptimas fueron 20°C, 1:3 y 10 minutos respectivamente, alcanzándose una eficiencia de extracción

82.83 % en un solo ciclo, y después de cinco ciclos, pudo elevarse hasta el 99.48 %. La eficacia en la desulfuración se atribuyó a la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno entre el DES y el compuesto azufrado.

En 2014, Gano *et al.* [69], sintetizaron DES mediante la combinación de $FeCl_3$ y $ZnCl_2$ anhidros con diferentes HBAs y HBDs y usando relaciones molares entre 1:1 a 1:6. Se determinó que los DES basados en $FeCl_3$ exhibieron solubilidades más altas, entre 17 % y más del 90 % en peso, para el DBT en comparación con los DES basados en $ZnCl_2$, que presentaron solubilidades de 0.084 % a 1.389 % en peso. Además, se observó que los DES basados en $FeCl_3$ se mezclaban por completo con el TF, mientras que los DES basados en $ZnCl_2$ mostraron solubilidades en el rango de 1 % a 10 % en peso para el TF. Como resultado, los autores llegaron a la conclusión de que los DES basados en $FeCl_3$ demuestran ser prometedores para la desulfuración de combustibles.

En 2015, los mismos investigadores, motivados por los resultados obtenidos [51], sintetizaron DES compuestos por bromuro de tetra-n-butilfosfonio y $FeCl_3$ anhidro, mezclados a 80°C en dos proporciones molares distintas: 1:2 (DES1) y 1:1.5 (DES2), llevaron a cabo un proceso de desulfuración de un MF que contenía compuestos de azufre como DBT y TF. Las condiciones óptimas para DES1 y DES2 fueron determinadas, con un tiempo de extracción de 163 y 180 minutos, y temperaturas de 30 y 50 °C, respectivamente. Los resultados demostraron que se lograban eficiencias de extracción de hasta el 64 % y el 44 % (para DBT y TF, respectivamente), utilizando los DES en una única etapa de extracción. Esto resalta que el DES muestra una mayor capacidad para eliminar DBT en comparación con el TF.

En 2016, *Shu y Sun* [70] realizaron la síntesis de tres DES, utilizando cloruro de tetrabutilamonio (TBAC) como HBA y etilenglicol, glicerol y ácido malónico como HBDs en diferentes proporciones molares (1:1, 1:2 y 1:3). Estos DES se emplearon para la desulfuración de un MF compuesto por 1000 ppm de DBT en n-octano y también se evaluaron los DES en gasolina. Las eficiencias de extracción de los DES siguieron el orden TBAC/etilenglicol > TBAC/glicerol > TBAC/ácido malónico, con una relación molar de 1:2. Los autores también evaluaron varios parámetros de desulfuración como tiempo, temperatura y relación másica DES:MF, cuyos valores óptimos resultaron ser 20 minutos, 30°C y 1:1, respectivamente. Tras realizar cinco ciclos de extracción, se observó que las eficiencias de extracción para TBAC/etilenglicol, TBAC/glicerol y TBAC/ácido malónico

alcanzaron 99.5 %, 99.3 % y 99.2 %, respectivamente. Por último, las eficiencias de extracción en gasolina llegaron al 85.7 %, 76.9 % y 71.4 % después de cinco ciclos de extracción al utilizar TBAC/etilenglicol, TBAC/glicerol y TBAC/ácido malónico, respectivamente.

En 2018, *Warrag et al* [71] evaluaron la capacidad un DES sintetizado a partir de cloruro de tetraetilamonio y bromuro de metiltrifenilfosfato como HBA y se usaron etilenglicol o glicerol como HBD a 60°C, en relaciones 1:2 y 1:3. para la extracción de TF de n-hexano. Se encontró que todos los DES eran buenos candidatos para la desulfuración extractiva con selectividades altas, pero que tenían coeficientes de distribución más bajos en comparación con los ILs convencionales. Se encontró que longitudes de cadena de alquilo más largas en el catión producen coeficientes de distribución más altos, pero selectividades más bajas, y el reemplazo de un grupo alquilo por un grupo fenilo en el catión generalmente produce coeficientes de distribución más bajos, pero selectividades más altas.

En ese mismo año, *Almashjary et al.*[72] llevaron a cabo la desulfuración en un sonicador de un MF que tenía DBT, mediante el uso de DES sintetizados a partir de cloruro de colina (ChCl) como HBA, y ácido propiónico (Pr) como HBD, con relaciones molares de 1:2 y 1:3 a 80°C durante 3 horas. Se evaluó el efecto de la relación molar DES:MF, temperatura y tiempo de sonicación en la eficiencia de eliminación de DBT, utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM). Los resultados mostraron una eficiencia de eliminación del 64.9 % con el DES 1:3 de ChCl: Pr en un solo ciclo, con valores óptimos de temperatura de 37 °C, 10 min de sonicación y una relación de tratamiento de DES:MF de 1:3.

En 2020, *Shirazinia et al.* [73] llevaron a cabo la síntesis de una serie de DES a base de complejos metálicos y cloruro de colina, utilizando varios cloruros metálicos como $FeCl_3$, $FeCl_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$ y $ZnCl_2$. En este proceso, se emplearon 1,3-difenilguanidina y 1,5-difenilcarbazida como agentes complejantes. La capacidad desulfurante se evaluó mediante un MF que contenía DBT, TF y 3-metilTF, cada uno con una concentración de 500 ppm en n-octano. El DES que mostró los mejores resultados fue el sintetizado a partir de $ZnCl_2$ y difenilcarbazida logrando valores del 95.2%, 94.5% y 92.1% para DBT, 3 metilTF y TF, respectivamente. Estos resultados se obtuvieron a una temperatura óptima de 35°C, utilizando una relación DES:MF de 1:25 y un baño de ultrasonido durante 10 minutos después de un ciclo de extracción.

En 2022, *Khan y Srivastava* [74] llevaron a cabo la síntesis de tres DES mediante el uso de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) y bromuro de tetrapropilamonio (TPAB) como HBAs, y etilenglicol (EG) y glicerol (Gl) como HBDs, los cuales fueron líquidos a temperatura ambiente. El DES más eficaz se evaluó para desulfurar un MF compuesto por DBT, este DES fue el sintetizado a partir de una relación TBAB: EG en relación 1:2, optimizando varios parámetros como el tiempo, temperatura, relación DES:CM y velocidad de agitación, encontrando valores óptimos de 30 minutos, 25°C, 1.4:1 y 400 rpm, respectivamente.

En 2022, Xu *et al.*[75] llevaron a cabo la síntesis de una serie de DES ternarios utilizando $ZnCl_2$, ácido bórico (BA) y polietilenglicol (PEG). En comparación con los DES binarios, se observó que el DES $ZnCl_2$/2BA/2PEG mostró un mejor rendimiento de desulfuración, logrando una eliminación de azufre del 98.7 % en un MF que contenía DBT en dodecano. Las condiciones óptimas de temperatura, relación DES:MF y tiempo de extracción fueron de 60 °C, 1:5 y 3 horas, respectivamente.

En 2022, *Mofidi et al.* [76] sintetizaron un DES a partir de cloruro de colina y ácido p-toluensulfónico en una relación molar de 1:2 a una temperatura de 85°C y 2 horas de reacción para llevar a cabo una desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido de un MF que contenía DBT. Las extracciones se llevaron a cabo mezclando el DES sintetizado, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el MF, utilizando un equipo de ultrasonido de 20 kHz. Los autores optimizaron parámetros como tiempo, volumen de DES y volumen del peróxido, temperatura y potencia del ultrasonido. El porcentaje de eliminación de azufre alcanzó el 97.53 % en condiciones óptimas de 121.168 s, 0.203 de relación v/v de DES/CM y 6.42 de relación molar (H_2O_2) /(DBT).

En 2023, *Balaraman et al* [76], sintetizaron seis DES con cloruro de tetraetitalmonio y bromuro de tetraetilamonio como HBAs y ácido láctico, ácido málico y ácido tartárico como HBDs en proporciones molares 1:1, para realizar una desulfuración extractiva oxidativa asistida por ultrasonido del aceite de pirólisis de neumáticos (TPO). De los DES sintetizados el que mejor viscosidad mostró fue el compuesto a base de cloruro de tetrabutilamonio y ácido málico. Los autores encontraron valores óptimos de (tiempo (12 min), temperatura (333.15 K), potencia (1.2 kW) y relación DES/TPO (22.5 % v/v)), lo que dio como resultado una eliminación de azufre de hasta un 93.6% p/p.

En la Tabla 1-3 se presentan diversas combinaciones de HBAs y HBDs utilizadas en la desulfuración de combustibles. Se destaca el uso de sales de amonio cuaternarias y sales metálicas, como ChCl, TBAC, TBAB, $FeCl_3$ y $ZnCl_2$, las cuales, según los estudios previamente expuestos, han mostrado resultados prometedores en la remoción de compuestos azufrados. Además, su combinación con HBDs como Gl, EG y PEG ha permitido incrementar la formación de puentes de hidrógeno, logrando así altos porcentajes de desulfuración.

Tabla 1-3: Combinaciones de HBA y HBD para desulfuración de combustibles. Adaptada de [78]

HBAs	Nombre completo	HBDs	Nombre completo
TBAC	cloruro de tetrametilamonio	MA	ácido malónico
TBAB	bromuro de tetrametilamonio	Gl	glicerol
ChCl	cloruro de colina	TEG	tetraetilenglicerol
		EG	etilenglicol
		PEG	polietilenglicol
		1,3-PD	1,3-propanodiol
$ZnCl_2$	cloruro de zinc (anhidro)	$HOCH_2CH_2OH$	etilenglicol
		$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(Br)$	bromuro de tetrabutilamonio
		$(CH_3)_3N(Br)C_6H_5$	bromuro de feniltrimetilamonio
$FeCl_3$	cloruro férrico (anhidro)	$[CH_3(CH_2)_3]_4PBr$	bromuro de tetra-n-butilfosfonio
TMAC	cloruro de tetrametilamonio	OXA	ácido oxálico
		1,4-BD	1,4-butanodiol
TBAC	cloruro de tetrabutilamonio	p-TsOH	ácido p-toluenosulfónico
$ZnCl_2$	cloruro de zinc	$C_9H_{10}O_2$	ácido fenilpropanoico

2. Hipótesis y objetivos

Al culminar con la investigación planteada se espera comprobar la siguiente hipótesis:

La cafeína es un compuesto heterocíclico aromático, el cual presenta una estructura química compuesta por un núcleo de dos anillos fusionados, denominados purinas, que consisten en un anillo de imidazol y un anillo de pirimidina. Se postula la factibilidad de protonar el anillo imidazol de la cafeína. Esta acción abre la posibilidad de desarrollar líquidos iónicos y solventes eutécticos profundos, lo cual podría ofrecer un enfoque novedoso y eficaz para la desulfuración de combustibles. La integración de cafeína protonada en estos solventes alternativos se espera que presente propiedades singulares que puedan contribuir a la remoción de compuestos azufrados, proporcionando así una alternativa promisoria a los métodos convencionales de desulfuración.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar solventes alternativos (líquidos iónicos y solventes eutécticos profundos) base cafeína protonada para su potencial aplicación en la desulfurización de combustibles.

Objetivos específicos

- Activar el anillo de imidazol de la cafeína mediante la obtención de una sal de amonio cuaternaria.
- Sintetizar mezclas eutécticas con cloruro de cafeína que permitan la obtención de líquidos iónicos y solventes eutécticos profundos a temperaturas menores de 100°C.
- Evaluar la eficiencia de los solventes sintetizados en la extracción de compuestos azufrados de combustibles modelo.

3. Metodología

La metodología de esta investigación se estructura en tres partes fundamentales. En primer lugar, se aborda la activación del anillo de imidazol de la cafeína, donde se detallan las reacciones implicadas, el montaje y la cantidad de reactivos utilizados, así como la caracterización del producto obtenido, denominado clorhidrato de cafeína (CafCl), mediante técnicas analíticas como termogravimetría (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (NMR).

En la segunda parte, se realiza la síntesis de líquidos iónicos (ILs) y solventes eutécticos profundos (DES) a partir de CafCl, seleccionando compuestos adecuados para formar mezclas eutécticas, donde las sales metálicas como $FeCl_3.6H_2O$ y $ZnCl_2$ juegan un papel muy importante. Además, se exploran diferentes relaciones molares para obtener dos ILs y dos DES con propiedades variadas, siendo crucial la cantidad de CafCl incorporada en la formación de estos sistemas. Los solventes obtenidos se caracterizan por espectroscopía RAMAN para identificar las interacciones entre los compuestos, las cuales proporcionan un mejor entendimiento de la formación tanto de ILs como de DES.

Finalmente, la tercera parte de la metodología se centra en la evaluación de estos solventes en la desulfuración de un combustible modelo (MF) que contiene dibenzotiofeno (DBT) en dodecano. La cantidad de DBT removido se cuantifica mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), utilizando un diseño experimental que considera factores como la cantidad de CafCl en el sistema, la temperatura y la relación IL/DES, con el fin de conocer la eficiencia de estos solventes derivados de la cafeína en el proceso de desulfuración.

3.1 Activación del anillo de imidazol de la cafeína

3.1.1 Reactivos químicos

Los detalles de los productos químicos usados en la protonación de la cafeína se encuentran a continuación:

- cafeína comercial (Sigma-Aldrich, 99%): Antes de su uso se realizó un proceso de secado en una estufa a 80°C durante 24 horas para eliminar cualquier rastro de humedad.
- etanol para síntesis (Sigma-Aldrich, 99%): Antes de su uso se sometió a un tratamiento con zeolita para retirar la mayor cantidad de agua posible en el solvente.
- cloruro de sodio (Merk, 99.5%): Antes de su uso se llevó a un proceso de secado en una estufa a 80°C durante 24 horas para eliminar cualquier rastro de humedad.
- ácido sulfúrico (Aldrich, 95-97%): Se utilizó sin purificación adicional.

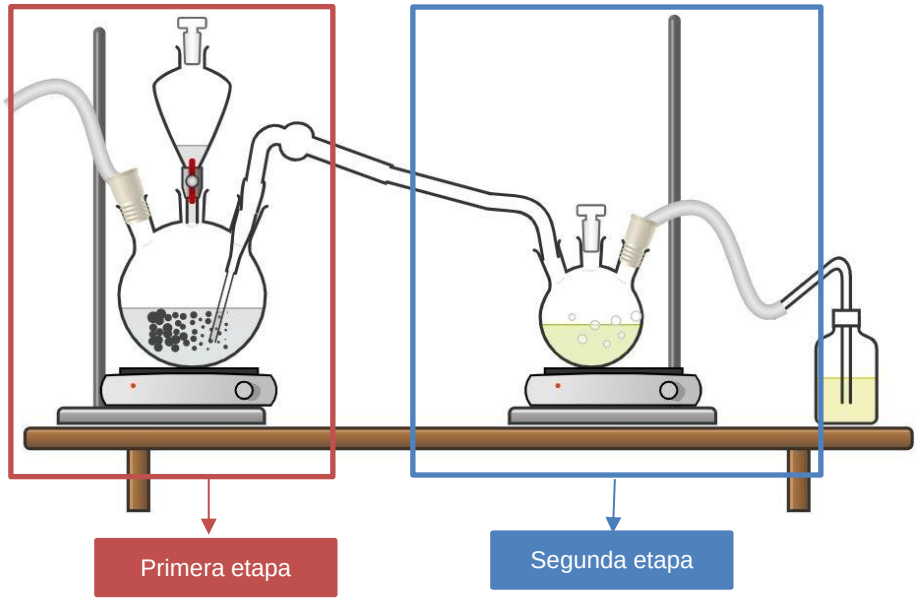
Es importante destacar que todos los productos químicos utilizados fueron de alta pureza, y se tomaron precauciones específicas para asegurar que aquellos susceptibles de contener humedad, como etanol y cloruro de sodio, estuvieran lo más secos posible antes de su incorporación en los experimentos.

3.1.2 Montaje y reacción

Se llevó a cabo la protonación de la cafeína sobre uno de los nitrógenos del anillo imidazol, basándose en la metodología descrita por Salami & Ezabadi [31], en la cual los autores plantearon la reacción de la cafeína con ácido clorhídrico al 37% en medio acuoso a 70°C y 48 horas de reacción.

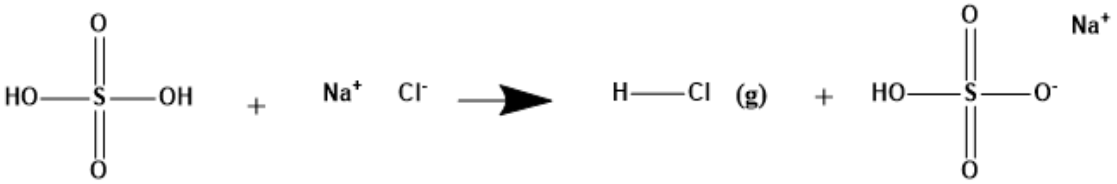
Sin embargo, se decidió realizar algunas modificaciones para asegurar la obtención del producto deseado, una de ellas fue eliminar el agua para ayudar a disminuir el tiempo de reacción, esto se hizo aprovechando la solubilidad del cloruro de hidrógeno gaseoso en etanol anhidro, además de la solubilidad de cafeína en el mismo. También se aseguró de que la reacción se de en un ambiente anhidro por lo que el sistema contaba con la circulación de un gas inerte como nitrógeno. Finalmente, el montaje contaba con dos etapas que se pueden evidenciar en la Figura 3-1.

Figura 3-1: Montaje para la protonación de la cafeína. Fuente: propia



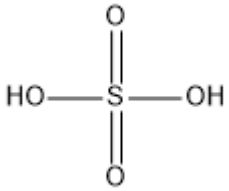
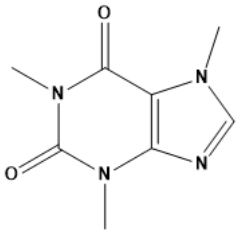
- Primera etapa: Producción de cloruro de hidrógeno anhidro a partir de la reacción entre cloruro de sodio y ácido sulfúrico que se puede observar en la Figura 3-2.

Figura 3-2: Reacción para producción de cloruro de hidrógeno gaseoso. Fuente: Propia



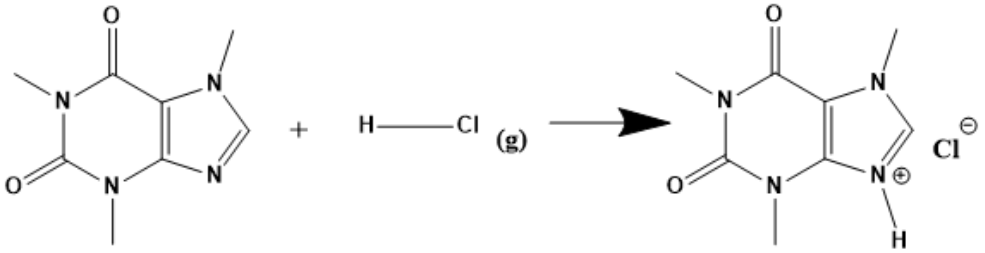
El sistema de reacción consta de una manta de calentamiento que permite tener una temperatura constante de 150°C pues según lo reportado por Groover [79], la reacción es posible a esa temperatura. Además, se incorpora en el montaje un balón de fondo redondo que contiene al cloruro de sodio, adicionando gota a gota ácido sulfúrico. Cabe mencionar que se usó un exceso de 5 moles de cloruro de hidrógeno, que se burbujearon a la cafeína disuelta en etanol. Esto se hizo con el objetivo de llevar el equilibrio de la reacción de protonación hacia los productos y de esta manera asegurar que toda la cafeína se protone. La cantidad de los reactivos usados se presenta en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Cantidad de reactivos usados para la protonación de cafeína

Nombre, peso molecular y densidad (si aplica)	Estructura	Moles	Gramos (g) y/o (mL) usados
ácido sulfúrico 98.08 g/mol 1.8302 g/mL [80]		0.129	6.91 mL
cloruro de sodio 58.44 g/mol [81]	Na^+ Cl^-	0.129	7.52 g
cafeína 194.19 g/mol [40]		0.02575	5 g

- Segunda etapa: Ocurre la reacción entre la cafeína con el cloruro de hidrógeno gaseoso en exceso producido en la primera etapa, reacción llevada a cabo a 60°C, la cual se muestra en la Figura 3-3.

Figura 3-3: Reacción de protonación de la cafeína. Fuente: Propia



Para esto, la cafeína ya se encontraba disuelta en etanol anhidro, teniendo en cuenta que, a esa temperatura, se necesitaban 110 mL de etanol anhidro de acuerdo con los datos de solubilidad reportados [82]. Por otro lado, el cloruro de hidrógeno gaseoso se burbujeó en

etanol permitiendo la protonación que se evidenció con la precipitación de un sólido blanco después de 1 hora de reacción.

- Purificación del clorhidrato de cafeína: El clorhidrato de cafeína se purificó mediante un proceso de rotaevaporación a 55°C y 200 mbar y posteriormente el sólido obtenido se secó en un horno de vacío a 55°C durante 24 horas. El peso en gramos del producto final denominado como clorhidrato de cafeína (CafCl) fue de 5.25 g, lo que equivale a un porcentaje de rendimiento del 88.4%, asumiendo que todo el producto obtenido es clorhidrato de cafeína.

3.1.3 Caracterización de la cafeína protonada (CafCl)

El producto obtenido denominado como clorhidrato de cafeína (CafCl) se caracterizó usando espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^{1}H NMR), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). El espectro ^{1}H NMR fue corrido empleando cloroformo deuterado como solvente en un espectrómetro Bruker Ascend de alto rendimiento Avance III HD 600 MHz con una sonda fría Prodigy TCI de 5 mm.

Para los espectros FTIR se preparó la muestra utilizando pastillas de KBr estándar y se registraron en el rango de 4000-800 cm^{-1} en un Thermo Fisher Scientific modelo Nicolet 6700, con detector MCT, los espectros obtenidos fueron tratados bajo un esquema de corrección de línea base a cero absorbancias, suavizados y posteriormente normalizados a la señal de mayor intensidad; esto con el fin de poder comparar con bases de datos y literatura científica.

El análisis por TGA se realizó en un equipo de marca TA Instruments modelo TGA Q500, los datos crudos solo fueron analizados por pérdida de peso y su temperatura máxima de descomposición. Los datos de RMN-^{1}H fueron tratados usando el programa M-Nova 14.2, A los datos crudos solo se les hizo corrección de línea base.

3.2 Síntesis de ILs base cafeína protonada

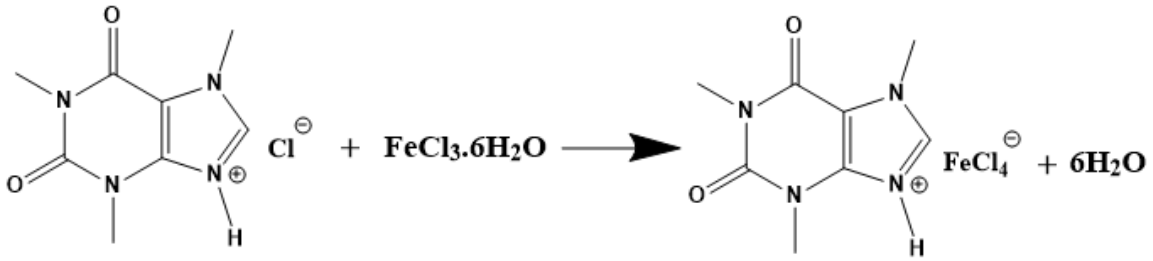
3.2.1 Reactivos químicos

- tricloruro de hierro hexahidratado (Sigma Aldrich, 99%)
- clorhidrato de cafeína (CafCl) previamente obtenido.

3.2.2 Montaje y Reacción

Se sintetizaron ILs a partir de la reacción de clorhidrato de cafeína (CafCl) con cloruro de hierro hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$) a 50°C, basándose en la metodología de *Salami & Ezabadi* [31], los cuales plantearon una relación molar 1:1 para la reacción, que se muestra en la Figura 3-4. Sin embargo, con esta relación molar los autores reportaron que se obtiene un sólido al final del proceso denominado tetracloroferrato de cafeína ($CafFeCl_4$) y como se mencionó anteriormente, uno de los aspectos claves en la desulfuración es la viscosidad, por lo que se modificó la reacción para obtener un líquido a una temperatura de 50°C en lugar de un sólido.

Figura 3-4: Reacción para la obtención del IL $CafFeCl_4$. Fuente: propia



En estudios realizados con cloruro de imidazol (IMCl) y cloruro de hierro para síntesis de ILs, *Ban et al.* [56] demostraron que, al tener una relación molar 1:2 de $IMCl:FeCl_3$, se obtenía un IL más fluido y con viscosidad manejable, por lo que se tomó ese criterio para evaluar la reacción, pero con la cafeína protonada, que en este caso es la que contiene al anillo de imidazol. Los reactivos se mezclaron en un vaso de precipitados de 50 mL, con agitación constante a 200 rpm a una temperatura de 50°C en un baño de aceite para asegurar que la temperatura sea homogénea en el sistema.

Se sintetizaron dos ILs ($CafCl:FeCl_3.6H_2O$) con relaciones molares 1:2 y 1:3, debido a que según lo reportado por *Ban et al.* [56] y lo observado experimentalmente estas relaciones permitían tener una viscosidad manejable. Las cantidades de cada compuesto a usar se muestran en la Tabla 3-2, así como los ILs obtenidos que se muestran a continuación en la Figura 3-5.

Tabla 3-2. Cantidad de reactivos usados para la obtención de $CafFeCl_4$

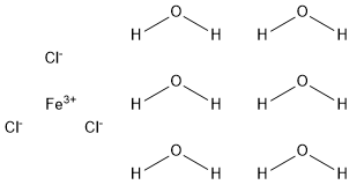
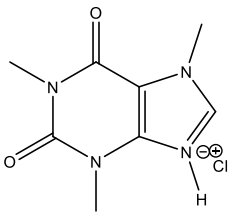
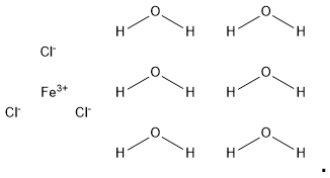
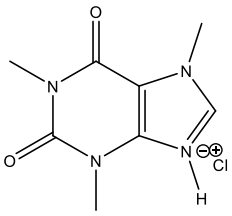
Relación IL	Nombre, peso molecular	Estructura	Moles	Gramos (g) usados
1:2	cloruro de hierro (III) hexahidratado 270.30 g/mol [83]		0.0111	3
	clorhidrato de cafeína 230.69 g/mol		0.0055	1.28
1:3	cloruro de hierro (III) hexahidratado 270.30 g/mol [83]		0.0111	3
	clorhidrato de cafeína 230.69 g/mol		0.0037	0.85

Figura 3-5: $CafFeCl_4$ obtenido con relación molar (a) 1:3 y (b) 1:2. Fuente: propia

(a)

(b)

3.2.3. Caracterización del IL obtenido

Con el fin de corroborar la reacción planteada en la Figura 3-4, se caracterizó por espectroscopía RAMAN el IL con relación molar 1:2, debido a que esta técnica proporciona información detallada sobre la vibración de los enlaces químicos en la muestra, lo que permitiría caracterizar la estructura y la simetría del anión tetracloroferrato ($FeCl_4^-$) [84]. De igual manera, se caracterizaron también los compuestos puros utilizados (CafCl y $FeCl_3.6H_2O$), para evidenciar la diferencia en los espectros.

Las especificaciones del equipo Raman son las siguientes:

- Espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución.
- Distancia focal de 800mm.
- Laser spot size: de 1 a 300 mm.
- Detector CCD con resolución de 1024 x 256 píxeles.
- Rango espectral optimizado de 400 – 1100 nm.
- Rejillas de difracción de 1800 y 600 líneas/mm.
- Resolución espectral 0.3 cm^{-1} a 680 nm con 1800 líneas/mm.
- Resolución espacial de un micrómetro lateral y dos micrómetros axiales con excitación de 680 nm.

Los espectros fueron analizados con el software Origin Pro 2016, y fueron tratados bajo un esquema de corrección de línea base.

3.3 Síntesis de DES base cafeína protonada

3.3.1 Reactivos químicos

- cloruro de cafeína (CafCl) previamente sintetizado
- cloruro de colina (Sigma Aldrich, 99%), cloruro de zinc (Sigma Aldrich, 99%), urea (Sigma Aldrich, 99%), cloruro de zinc (Sigma Aldrich, 99%), ácido cítrico (Sigma Aldrich, 99.5%)
- bromuro de tetraetilamonio (Merck 98%), etilenglicol (Merck 99%), glicerol (Merck 98%), tiourea (Merck 99%), ácido malónico (Merck 99%).

- cloruro de tetraetilamonio (Fisher Scientific 99%), ácido succínico (Fisher Scientific 99%), acetamida (Fisher Scientific 99%), N-metilurea (Fisher Scientific 97%), ácido adípico (Fisher Scientific 99%), ácido Benzoico (Fisher Scientific 99%), benzamida (Fisher Scientific 99%).

Debido a que en la literatura no se reporta la síntesis de DES mediante cafeína protonada, se usaron distintas combinaciones de HBA y HBD (con los que se contaba con alta disponibilidad en el área de corrosión del Laboratorio de Tecnología y Diseño de Materiales), hasta lograr una incorporación de la cafeína protonada en el sistema y obtener un líquido de viscosidad manejable a temperaturas menores a 100°C. Los HBAs y HBDs utilizados en la síntesis se muestran en la Tabla 3-3.

La síntesis de los DES se llevó a cabo en un vaso de precipitados de 50 mL a 50°C con una agitación de 200 rpm, para asegurar la incorporación de la cafeína protonada y evitar su degradación.

En principio se mezclaron los HBA Y HBD hasta formar la mezcla eutéctica y una vez se observaba el decrecimiento en el punto de fusión de la mezcla se fue incorporando de a 0.05 g de cafeína protonada para encontrar la cantidad máxima que el sistema podría incorporar. Los DES sintetizados se muestran en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: DES sintetizados a partir de cafeína protonada

HBA	HBD	Relación molar	Gramos de cafeína protonada agregada)	Observaciones sobre la incorporación de CafCl
cloruro de Colina	Urea	1:2	0.05	No hay incorporación de CafCl
cloruro de Colina	ácido malónico	1:1	0.1	No hay incorporación de CafCl
cloruro de Colina	etilenglicol	1:2	0.1	Incorporación parcial con viscosidad alta
cloruro de Colina	Glicerol	1:2	0.05	No hay incorporación de CafCl
cloruro de Colina	N-metilurea	1:1	0.1	Color amarillo, con incorporación parcial.
cloruro de Colina	ácido Oxálico	1:1	0.1	No hay incorporación de CafCl

Tabla 3-3: (Continuación)

HBA	HBD	Relación molar	Gramos de cafeína protonada agregada)	Observaciones sobre la incorporación de CafCl
cloruro de Colina	ácido cítrico	1:1	0.05	Incorporación parcial con viscosidad alta.
cloruro de Colina	Tiourea	1:2	0.05	Incorporación parcial con viscosidad alta.
cloruro de Colina	ácido succínico	1:1	0.05	Incorporación parcial con viscosidad alta.
cloruro de Colina	ácido adípico	1:1	0.05	Incorporación parcial con viscosidad alta.
cloruro de Colina	ácido benozoico	1:1	0.05	Formación de cristales, incorporación parcial con viscosidad alta.
cloruro de Colina	Benzamida	1:2	0.05	Incorporación parcial con viscosidad alta.
bromuro de tetraetilamonio	Glicerol	1:2	0.1	Incorporación parcial con viscosidad alta
		1:4	0.2	Incorporación parcial con viscosidad alta
bromuro de tetraetilamonio	Etilenglicol	1:2	0.1	Incorporación total con viscosidad media.
		1:4	0.25	Incorporación total con viscosidad media
cloruro de tetrametilamonio	Urea	1:2	0.05	No incorpora CafCl
cloruro de tetrametilamonio	ácido malónico	1:1	0.05	No incorpora CafCl
cloruro de tetrametilamonio	Glicerol	1:2	0.05	Incorporación parcial con viscosidad alta
cloruro de tetrametilamonio	Etilenglicol	1:2	0.05	Incorporación parcial con viscosidad alta
cloruro de hierro hidratado	Etilenglicol	3:1	0.5	Incorporación total de CafCl con viscosidad alta
cloruro de Zinc	Etilenglicol	1:2	0.5	Incorporación total del CafCl con viscosidad manejable

Como se puede observar en la Tabla 3-3, el DES que logró una buena incorporación de CafCl fue el compuesto por $ZnCl_2$: Etilenglicol en una relación molar 1:2. Se incorporó hasta 0.5 g gramos de CafCl en el sistema teniendo finalmente una relación molar de DES ternario $ZnCl_2$:EG:CafCl de 1:2:0.1. Para los propósitos de desulfuración se decidió sintetizar dos DES diferentes, manteniendo la relación de $ZnCl_2$:EG en 1:2 y se decidió trabajar con 0.3g de CafCl y 0.5g de CafCl con el fin de evaluar cómo afecta su

incorporación en la viscosidad del DES. Los DES sintetizados se pueden observar en la Figura 3-6.

Figura 3-6: DES ZnC_{l2}:EG:CafCl en relaciones 1:2:0.1 y 1:2:0.06. Fuente: propia

3.3.2. Caracterización del DES obtenido

Se caracterizó por espectroscopía RAMAN el DES $ZnCl_2$:2EG:0.1CafCl, para comprobar la formación de puentes de hidrógeno, mediante el cambio de desplazamiento de las bandas correspondientes a vibraciones moleculares de los grupos O-H en los HBDs o de los grupos C=O de los HBAs, además del cambio de intensidad de los picos de los compuestos puros cuando se integran en los sistemas eutécticos. Es por lo que se caracterizaron también los compuestos puros utilizados ($ZnCl_2$ y EG) y el DES binario $ZnCl_2$:2EG, para evidenciar la diferencia en los espectros.

Las especificaciones del equipo Raman son las siguientes:

- Espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR
- Distancia focal de 800mm.
- Laser spot size: de 1 a 300 mm.
- Detector CCD con resolución de 1024 x 256 píxeles.
- Rango espectral optimizado de 400 – 1100 nm.
- Rejillas de difracción de 1800 y 600 líneas/mm.
- Resolución espectral 0.3 cm^{-1} a 680 nm con 1800 líneas/mm.
- Resolución espacial de un micrómetro lateral y dos micrómetros axiales con excitación de 680 nm.

- Microscopio confocal Nikon modelo BX41 con objetivos de plano acromático de 10X, 50X y 100X.
- Cámara de video a color para visión de la muestra.
- Láser He/Ne de 633 nm de 17 mW y láser de diodo de 785 nm de 80 mW.

Los espectros fueron analizados con el software Origin Pro-2016, y fueron tratados bajo un esquema de corrección de línea base.

3.4 Evaluación de ILs y DES sintetizados en la desulfuración de combustibles

3.4.1 Reactivos químicos

- dibenzotiofeno (DBT) Aldrich, 98%, se utilizó sin purificación adicional
- dodecano (Sigma-Aldrich 99%), se utilizó sin purificación adicional
- IL: tetracloroferrato de cafeína (1:2 y 1:3), previamente sintetizado.
- DES: $ZnCl_2$:EG:CafCl (1:2:0.1 y 1:2:0.06), previamente sintetizado.

3.4.2 Montaje para la desulfuración

Previo a la desulfuración, tanto el IL, el DES y el combustible modelo (MF), se dejaron en un baño de aceite durante 1 hora a las temperaturas de desulfuración (50° y 60°) con el fin de garantizar que durante el tiempo de extracción se tuviera una temperatura constante y homogénea y así minimizar errores. El proceso de desulfuración se llevó a cabo en viales de 5 mL con agitación mecánica a 250 rpm durante 1 hora como se puede observar en la Figura 3-7. Finalmente, se recolectó una muestra de 1mL del MF con ayuda de una jeringa, con el cual se cuantificó la remoción de DBT, para conocer la concentración final de este compuesto después de la desulfuración.

Figura 3-7: Montaje experimental para el proceso de desulfuración. Fuente: Propia

3.4.3 Selección del combustible modelo (MF)

Con el objetivo de analizar exclusivamente la interacción entre el IL o DES y el compuesto azufrado (DBT), se optó por utilizar un combustible modelo (MF). Este enfoque permite establecer condiciones experimentales bien definidas y reproducibles, gracias a que su composición es conocida con precisión. Además, facilita el estudio del comportamiento de compuestos sulfurados específicos, como los tiofenos, que son representativos de los presentes en combustibles reales. Esto resulta fundamental para comprender los mecanismos de desulfuración y optimizar las condiciones del proceso, evitando la complejidad inherente a las mezclas reales, cuya composición varía en función de su origen y proceso de refinado, lo que podría introducir incertidumbres y dificultar la comparación de resultados entre experimentos

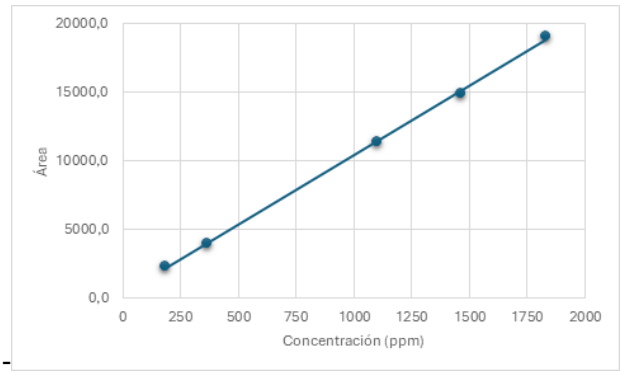
Este MF consistió en una solución de 1500 ppm de dibenzotiofeno en dodecano, por lo que para su preparación se disolvieron 150 mg de DBT en 100 mL de dodecano.

3.4.4 Método de Cuantificación de azufre

Se empleó una curva de calibración, presentada en la Figura 3-8, para determinar la cantidad de DBT extraído, mediante la medición del área bajo la curva resultante del análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) de concentraciones conocidas de dibenzotiofeno (DBT) en dodecano. La ecuación de la recta se presenta a continuación en la ecuación (1):

$$y = 0{,}099x - 34{,}062 \quad (1)$$

Figura 3-8: Curva de calibración para DBT en dodecano. Fuente: propia



Las muestras obtenidas después de la desulfuración con IL y DES se analizaron a partir de los cromatogramas obtenidos del equipo de gases masas (GC-MS), haciendo uso de una columna DB-5, con helio como gas portador a una velocidad de 43 cm/s, temperaturas del detector y del inyector de 80°C, modo de inyección: Split en una relación 40:1, a una presión de 100 kPa y con un flujo total de 50 mL/min.

Mediante estos cromatogramas fue posible determinar la concentración final de DBT en la muestra. El objetivo fue obtener la variable de respuesta que corresponde al porcentaje de desulfuración, el cual se calcula de la siguiente manera en la ecuación (2):

$$\%\boldsymbol{Desulfuración} = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

siendo:

$C_{inicial}$: Concentración de DBT inicial en el MF
C_{final} : Concentración de DBT en el MF después de la desulfuración

3.4.5 Diseño experimental

Para mejorar la comprensión del proceso de desulfuración, se evaluaron tres factores distintos conocidos por su influencia en la extracción de compuestos azufrados: la relación volumétrica entre el IL:MF y DES:MF, la temperatura de extracción y la cantidad de CafCl añadido al sistema con IL y con DES. Es importante destacar que se mantuvo constante el tiempo de extracción en 1 hora, debido a que varios estudios han demostrado que, con este tipo de sistemas, la mayor cantidad de azufre se elimina en los primeros minutos del proceso.

Los niveles para cada factor se seleccionaron cuidadosamente:

- Para el primer factor, se optó por las relaciones 1:2 y 1:1, ya que una relación más baja podría resultar en desulfuraciones mínimas, mientras que una relación más alta no sería económicamente viable a gran escala.
- Para el segundo factor, se consideró una temperatura entre 50°C y 60°C. Se eligió 50°C como el límite mínimo para asegurar una viscosidad manejable tanto para el IL como para el DES, y 60°C como el límite máximo para evitar la descomposición térmica.

- En cuanto al tercer factor, se seleccionaron las relaciones 1:3 y 1:2 para la desulfuración con IL. Durante la síntesis, se observó que una menor relación de CafCl:FeC_{l3} disminuye la viscosidad del IL y mejora la transferencia de masa. Sin embargo, una relación demasiado baja podría reducir los sitios activos con los que la molécula de DBT puede interactuar. En el caso del DES, se mantuvo la relación $ZnCl_2$:Etilenglicol en 1:2 y se varió la cantidad de clorhidrato de cafeína. Se fijó un límite máximo de 0.5 g de CafCl que el sistema pudo incorporar y un límite mínimo de 0.3 g para evaluar el efecto de la viscosidad en la desulfuración. La Tabla 3-4 resume los niveles seleccionados para cada factor en el estudio.

Finalmente, se llevó a cabo un diseño de experimentos factorial 2^3 completo, lo que dio como resultado un total de 8 experimentos para la desulfuración con el IL y otros 8 experimentos para la desulfuración con el DES.

Tabla 3-4: Niveles de los factores para el diseño experimental

Factores	**Niveles**	
	Bajo	**Alto**
Cantidad de CafCl	Bajo	Alto
Temperatura [°C]	50	60
Relación IL/DES:MF	1:2	1:1

Estos experimentos se realizaron de manera aleatoria para garantizar el supuesto de independencia. La formulación del diseño se realizó con la asistencia del software Minitab®, y la matriz de diseño resultante se muestra en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5. Matriz de diseño para las desulfuraciones con IL y DES

Orden Estándar	**Orden Corrida**	**Nivel de CafCl**	**Temperatura**	**Relación IL/DES:MF**
3	1	Bajo	60	1:2
2	2	Alto	50	1:2
1	3	Bajo	50	1:2
5	4	Bajo	50	1:1
4	5	Alto	60	1:2
8	6	Alto	60	1:1
7	7	Bajo	60	1:1
6	8	Alto	50	1:1

4. Resultados y análisis

En la primera parte de los resultados se logró verificar la protonación del anillo de imidazol de la cafeína mediante diversas técnicas de caracterización, incluyendo termogravimetría (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (NMR). Cada una de estas técnicas desempeñó un papel crucial en la confirmación de la estructura y las propiedades del clorhidrato de cafeína (CafCl) obtenido. El TGA se utilizó para evaluar la estabilidad térmica del CafCl y determinar su composición a través de la medición de la pérdida de masa en función de la temperatura, proporcionando información sobre la pureza y la estabilidad del producto sintetizado. A su vez, en análisis por FTIR se empleó para identificar los grupos funcionales presentes en el CafCl, mediante la visualización de las vibraciones moleculares, lo que permitió confirmar la protonación del anillo de imidazol al observar la banda característica en el espectro infrarrojo, lo que corroboró la formación del clorhidrato de cafeína. Finalmente, un espectro NMR logró determinar la estructura molecular del CafCl a nivel atómico, analizando los entornos químicos de los núcleos de hidrógeno que la componen. Esta técnica proporcionó detalles precisos sobre la protonación del anillo de imidazol y la disposición de los átomos dentro de la molécula, validando así la estructura del compuesto sintetizado.

En segundo lugar, se logró sintetizar dos ILs a partir del CafCl obtenido. La elección de compuestos adecuados, como el $FeCl_3.6H_2O$, permitió obtener un líquido a 50°C. Al variar la relación molar, se obtuvieron dos ILs con viscosidades manejables. Su caracterización mediante espectroscopía Raman es crucial debido a su capacidad para proporcionar información detallada sobre las vibraciones moleculares y las estructuras químicas de estos compuestos. Además, esta técnica permite identificar y diferenciar entre diversas especies iónicas y detectar cambios en la estructura molecular, lo cual es esencial para entender las propiedades y el comportamiento de estos materiales en aplicaciones específicas, como la desulfuración de combustibles. De igual manera, se siguió el mismo procedimiento para la síntesis de solventes eutécticos profundos (DES), donde la inclusión

de sales metálicas, como el $ZnCl_2$ y el EG, permitió la formación de mezclas eutécticas. Estas mezclas se caracterizaron mediante espectroscopía Raman, lo que demostró la formación de puentes de hidrógeno y enlaces de coordinación.

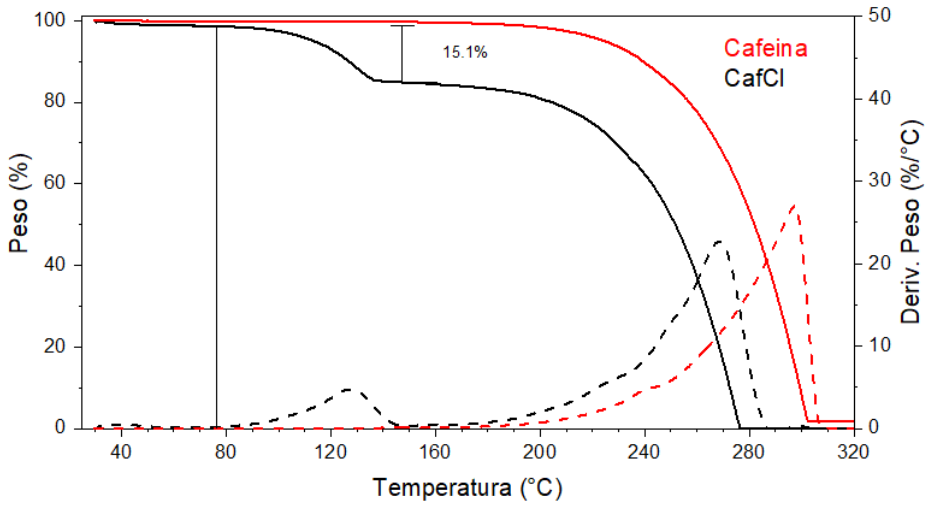
Por último, se evaluó la capacidad desulfurante de los ILs y DES sintetizados en un MF compuesto por DBT en dodecano. Mediante un diseño experimental, se analizó la influencia de factores como la cantidad de CafCl en el sistema, la temperatura y la relación IL/DES. Se encontró que, para los ILs, la cantidad de CafCl y la relación IL tienen una fuerte influencia en el porcentaje de desulfuración. En cambio, para los DES, la temperatura y la cantidad de CafCl son los factores más influyentes.

4.1 Caracterización de la cafeína protonada

4.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 4-1, se puede observar los análisis termogravimétricos obtenidos para la cafeína pura y la protonada. En esta última, se puede evidenciar un evento térmico de degradación que inicia entre los 80°C, el cual se puede atribuir al desprendimiento del cloruro de hidrógeno de la molécula de cafeína. Esta pérdida corresponde al 15.1% en peso, que al compararlo con el porcentaje en peso teórico de HCl (15.8%) en la molécula de CafCl, se obtiene un porcentaje de error del 4.43%, haciendo posible la afirmación de que el CafCl obtenido en la protonación tiene una pureza de 95.57%.

Figura 4-1: Análisis termogravimétricos de cafeína pura y protonada. Fuente: propia

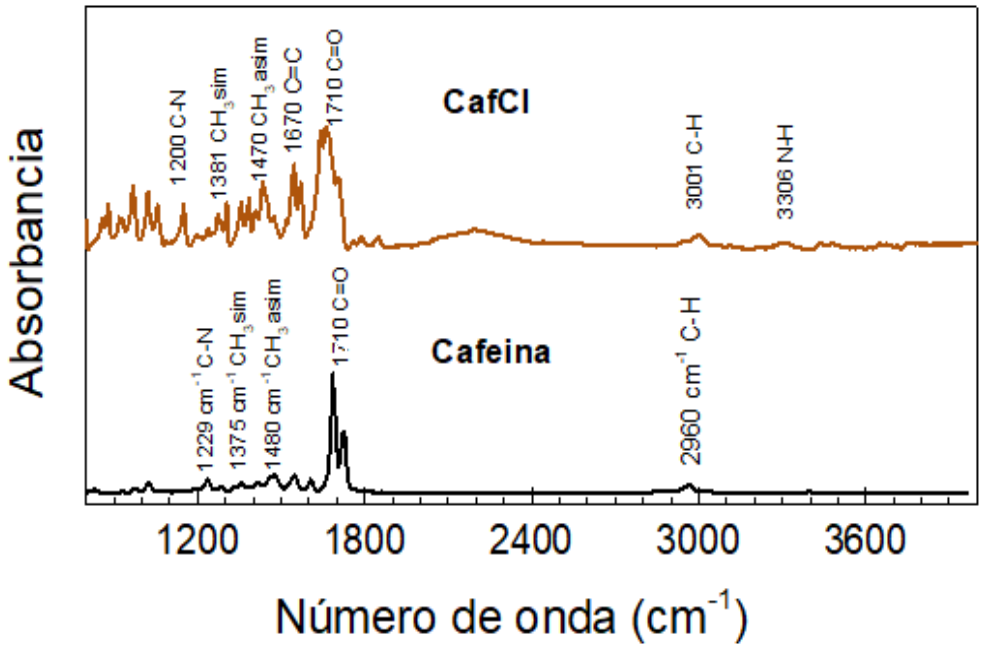


En el análisis termogravimétrico de la cafeína pura se puede observar únicamente un evento térmico que inicia aproximadamente a los 170°C, que se atribuye a la sublimación, ya que la cafeína sólida cuando se calienta, forma vapor directamente, sin pasar por una fase líquida [85], [86].

4.1.2 Espectro FTIR

Una vez corroborada la ausencia de solvente en la cafeína protonada (análisis TGA), se obtuvo el espectro por FTIR observado en la Figura 4-2

Figura 4-2: Espectro FTIR de la cafeína pura y protonada. Fuente: propia



Fue preciso evidenciar la presencia del modo vibracional del enlace N-H, que de acuerdo con Salami & Ezabadi se presenta a 3306 cm^{-1} [31], el cual corresponde a un estiramiento simétrico del enlace N-H, lo que concuerda con lo observado en el espectro experimental mostrado en la Figura 4-2. De igual forma, se corroboró lo descrito por Wade [87] , en el cual la frecuencia del estiramiento del enlace N-H debe ser ancha y poco pronunciada y cercana a un número de onda de 3300 cm^{-1}.

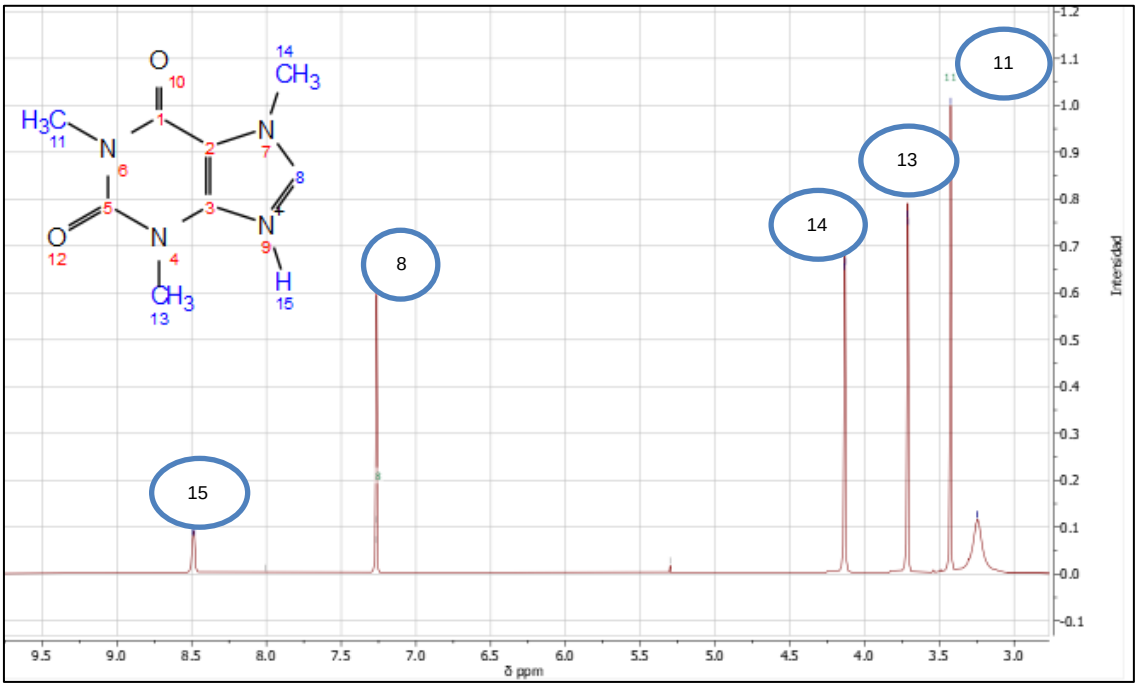
Adicional a esto, se obtuvo el espectro de la cafeína pura en la figura 4-2, evidenciándose que no existen las bandas del grupo amino (N-H), pues se observan las vibraciones

moleculares de los grupos C=O, a 1700cm^{-1};C=C, a 1640cm^{-1}, CH_3, a 1462 cm^{-1} flexión asimétrica y 1380 flexión simétrica, C=H, a 3050 cm^{-1}, C-N , a 1200cm^{-1}, [31], [88], [89], las cuales son bandas comunes a la cafeína pura y al clorhidrato de cafeína.

4.1.3 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)^{1H}

Este análisis se llevó a cabo para corroborar que se obtuvo cafeína protonada, mediante la obtención de un espectro que revele la relación existente entre átomos de hidrógeno y otros átomos vecinos en la molécula, esta relación se traduce en diferentes desplazamientos químicos, lo que permite identificar los diferentes entornos químicos de los átomos de hidrógeno en una muestra [90]. El espectro de CafCl, se muestra en la Figura 4-3.

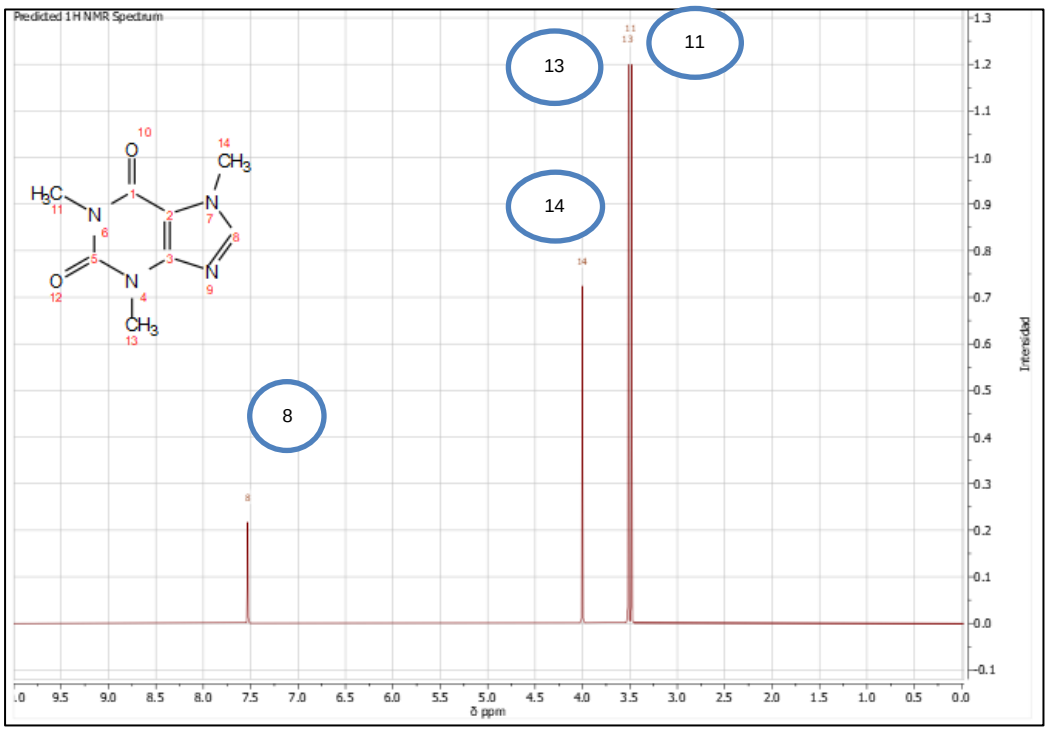
Figura 4-3: Espectro NMR de Cafeína protonada (CafCl). Fuente: propia



Del espectro, se pueden apreciar 5 picos importantes que corresponden a los 5 protones presentes en la molécula de CafCl.

Estos resultados se compararon con los valores téoricos de un espectro de cafeína pura disuelto en $CDCl_3$ simulado en el Software MestReNova mostrado en la Figura 4-4.

Figura 4-4: Espectro NMR simulado de cafeína pura. Fuente: MestReNova



De igual manera se compararon con los valores reportados en la literatura para conocer los valores de desplazamiento químico (δ) y las frecuencias de resonancia de para cada grupo de protones en la molécula que se presentan en la Tabla 4-1.

La cafeína es una molécula con varios grupos funcionales que pueden dar lugar a diferentes desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^1H. Para entender esto hay que entender que el desplazamiento químico (δ) es una medida de la resonancia de un núcleo en un campo magnético y se expresa en partes por millón (ppm).

Los valores de δ pueden estar influenciados por el entorno electrónico del núcleo, que a su vez puede ser afectado por la presencia de grupos funcionales, enlaces múltiples y átomos electronegativos.

Tabla 4-1. Desplazamiento químico de protones de Cafeína y CafCl

# Protón	(δ) Teórico Cafeína	(δ) Literatura Cafeína [91]	(δ) Experimental CafCl	(δ) Literatura CafCl [31]	Integración pico experimental
8	7.5	7.58	7.27	7.99	1.0
11	3.48	3.37	3.27	3.13	3.10
13	3.51	3.55	3.71	3.33	3.10
14	4.0	4.01	4.13	3.82	3.04
15			8.5	11.27	0.99

Se presenta entonces un análisis de los desplazamientos químicos típicos de los protones en la cafeína [92]:

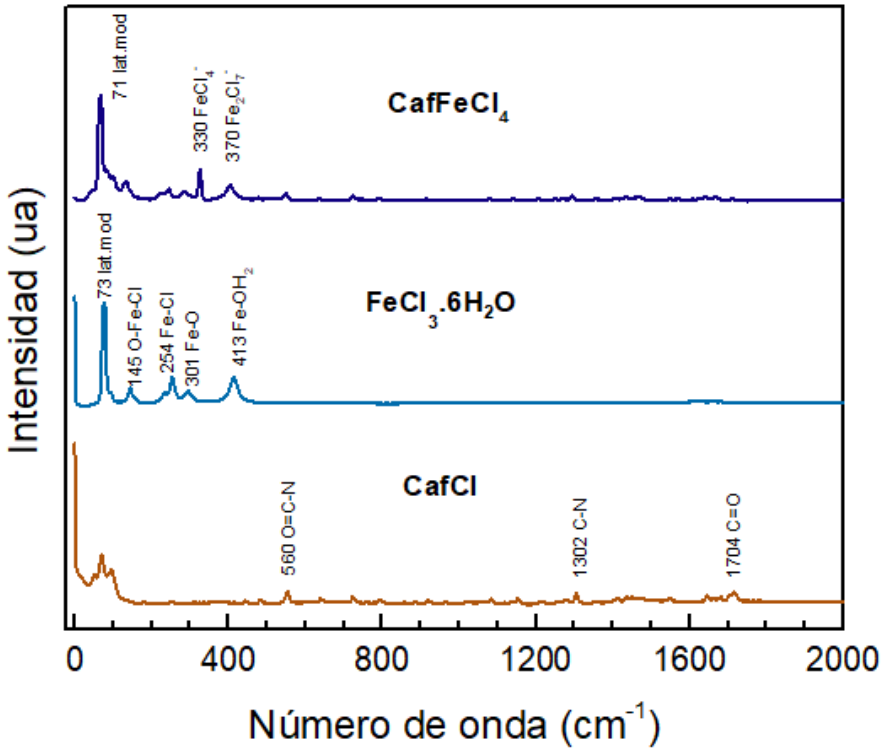
- Los grupos metilo CH_3 presentes en la cafeína pura suelen aparecer como picos singulares en el espectro de RMN. Los desplazamientos químicos típicos para estos protones suelen estar en el rango de 2.8-4 ppm, lo que concuerda con lo observado en la Figura 4-3 para los protones 11, 13 y 14.
- El protón 8 que se encuentra en el anillo de imidazol suele aparecer en la región desplazada químicamente hacia valores de aproximadamente 7-8 ppm, debido a la desprotección electrónica causada por la presencia de átomos electronegativos y la deslocalización de los electrones π en el sistema aromático, concordando con lo observado en la Figura 4-3, encontrándose a 7.25 ppm.
- En el caso del protón 15, éste no se observa en el espectro simulado de la cafeína pura y corresponde al protón unido al nitrógeno del anillo de imidazol resultante de la protonación de la cafeína. Lo reportado según Salami y Ezabadi [31], este protón aparece a 11.27 ppm, sin embargo, el solvente que los autores utilizaron para el análisis es dimetilsufoxido DMSO lo que influye directamente en el desplazamiento químico, ya que la interacción entre la muestra y el solvente puede afectar la distribución electrónica [93]. Debido a esto, se espera que este protón experimente un desplazamiento químico ligero hacia valores más altos de desplazamiento en comparación con los grupos amino libres. Esto se atribuye a la deslocalización

adicional de la densidad electrónica causada por la formación del enlace de hidrógeno.

4.2 Caracterización del IL obtenido

A través del análisis del espectro RAMAN obtenido experimentalmente y mostrado en la Figura 4-5, se pudo evidenciar la presencia de una banda a 332 cm^{-1} en el espectro del IL, el cual no se registra en los espectros de los compuestos puros. Este fenómeno puede ser atribuido a la formación del anión tetracloroferrato ($FeCl_4^-$). Hallazgos similares fueron reportados por Salami & Ezabadi [14], quienes observaron la aparición de una banda a 335 cm^{-1} en el espectro RAMAN del IL obtenido a partir de CafCl y $FeCl_3.6H_2O$, lo que coincide con los resultados observados en el espectro RAMAN obtenido en el espectro experimental de la Figura 4-5.

Figura 4-5: Espectros Raman para los compuestos puros y el IL sintetizado. Fuente: propia



Del mismo modo, *Sitze et al.* [94], al llevar a cabo la síntesis de un IL compuesto por $FeCl_3$ y cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BIMC), realizaron un análisis mediante

espectroscopía RAMAN para caracterizar el IL obtenido. Los autores observaron que, con una relación molar de 1:1.5 de $FeCl_3$:BIMC, el espectro exhibía una banda a 333 cm^{-1}, el cual fue atribuido a la presencia del anión tetracloroferrato ($FeCl_4^-$).

Este hallazgo confirma la formación del IL deseado, el cual será objeto de evaluación posterior en desulfuraciones de combustibles modelo. En el espectro del IL también se puede notar la aparición de una banda a 370 cm^{-1}. Una posible explicación para esto es que, dado el exceso de $FeCl_3$ en el sistema, éste puede reaccionar con el $FeCl_4^-$ ya formado para producir el anión heptacloroferrato ($Fe_2Cl_7^-$) [95] como se muestra a continuación en las ecuaciones (3) y (4):

$$FeCl_3 + Cl^- \leftrightarrow FeCl_4^- \qquad (3)$$

$$FeCl_3 + FeCl_4^- \leftrightarrow Fe_2Cl_7^- \quad (4)$$

Esta banda se asociaría entonces a las vibraciones simétricas del C_2 en la estructura de $Fe_2Cl_7^-$ [22]. Del espectro también se pueden evidenciar las bandas presentes en el compuesto puro $FeCl_3.6H_2O$, a 71 cm^{-1} las vibraciones correspondientes a las vibraciones causadas por movimientos de la red cristalina, a 145 cm^{-1} característica de la vibración O-Fe-Cl, a 254 cm^{-1} la vibración del enlace Fe-Cl, a 301 cm^{-1} la vibración del enlace Fe-O y por último a 413 cm^{-1} la correspondiente Fe-OH_2 [96].

4.3 Caracterización del DES obtenido

En primera instancia, la formación del DES binario $ZnCl_2$:EG, se atribuye a la capacidad del EG de donar enlaces de hidrógeno gracias a los dos grupos hidroxilos que contiene en su estructura, permitiendo la formación de enlaces de hidrógeno con los aniones cloruro (Cl^-) del $ZnCl_2$ [97]. Además, es posible que en el sistema también se formen complejos de coordinación entre el Zn^{+2} y los grupos OH, debido a la capacidad del Zn^{+2} para actuar como un ácido de Lewis, teniendo gran afinidad por los oxígenos de los grupos OH [98].

Se atribuye la capacidad del sistema para disolver el CafCl, a la capacidad de los grupos carbonilo y los nitrógenos de la molécula para formar enlaces de hidrógeno con los grupos OH del EG, además existe la posibilidad de la formación de complejos de coordinación estables entre los iones Zn^{+2} con los nitrógenos del CafCl [99], [100]. Con el objetivo de comprender mejor estas interacciones, se caracterizaron los compuestos puros (CafCl,

$ZnCl_2$, EG) mediante espectroscopía Raman, así como el sistema de DES binario $ZnCl_2$:2EG y el DES ternario $ZnCl_2$:2EG:0.1CafCl. Los espectros correspondientes se presentan en la Figura 4-6.

En lo que respecta a los compuestos puros se pueden observar distintas bandas significativas para CafCl: una vibración específica a 551 cm^{-1}, que se atribuye a la deformación O=C-N perteneciente al anillo de pirimidinadiona [101], a 731 cm^{-1} la vibración de tipo O=C-C y a 1300 cm^{-1} la vibración de tipo C-N [102], una banda a 1704 cm^{-1}, perteneciente a la vibración C=O [103], una banda observada también a 2952 cm^{-1}, característica del estiramiento del grupo CH_3 [104], y también es visible una banda a 3444 cm^{-1}, la cual indica la vibración del enlace N-H [105], corroborando una vez más la protonación de la cafeína.

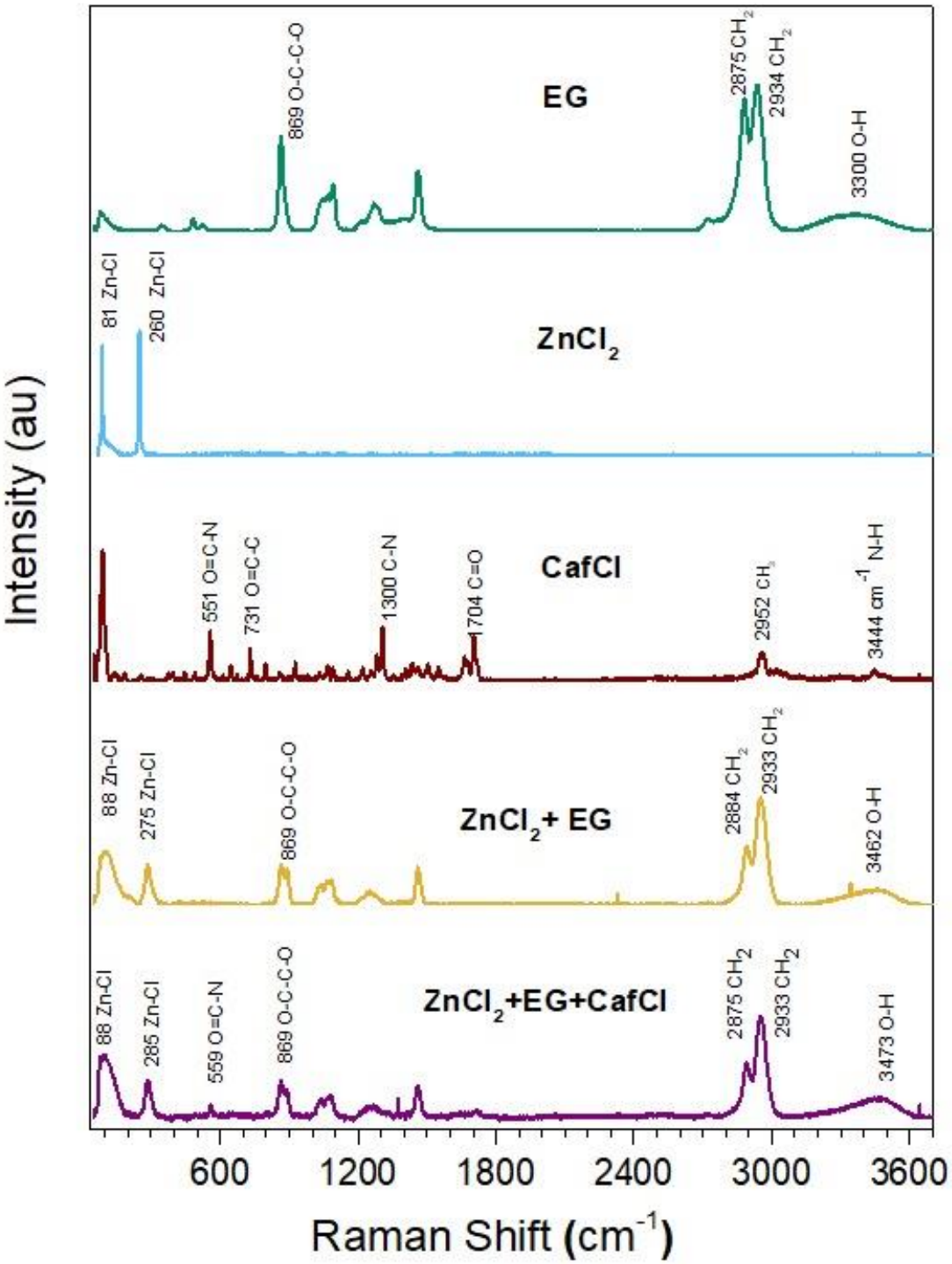
Para el $ZnCl_2$ es posible diferenciar dos bandas significativas en 81 cm^{-1} y 260 cm^{-1}, asociando éstas al estiramiento que presenta el enlace Zn-Cl [106]. En el caso del EG, las bandas Raman más intensas se observan entre 2800 y 3000 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos de los grupos CH_2, una banda ancha entre 3300 y 3600 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones moleculares de los grupos OH según lo reportado en la literatura [107]. Además, se observa una banda de alta intensidad a 869 cm^{-1} característica de la vibración O-C-C-O [108].

Por otro lado, en el DES binario $ZnCl_2$:2EG, se observa una similitud con el espectro del EG puro, destacándose la inclusión de la banda a 275 cm^{-1}, presente en el espectro del $ZnCl_2$ puro. Sin embargo, en el espectro del DES, esta banda es menos intensa, lo que sugiere que este compuesto está participando en la formación de puentes de hidrógeno y posiblemente enlaces de coordinación con los grupos OH del EG.

En el espectro del DES ternario $ZnCl_2$:2EG:0.1CafCl, se observa que la banda del grupo OH inicia a un menor número de onda (3430 cm^{-1}) en comparación con el espectro del DES binario $ZnCl_2$:2EG, encontrándose a 3440 cm^{-1}. Además, se registra un ligero aumento en el ancho de banda, los cuales son indicadores de la formación de puentes de hidrógeno, según lo reportado en la literatura [109]. Adicional a esto, la banda característica del $ZnCl_2$ observada a 281cm^{-1} disminuyó su intensidad, lo que permite corroborar el supuesto inicial de que el $ZnCl_2$ participa en la formación de puentes de hidrógeno con los grupos OH del EG. De manera similar, la banda característica de CafCl a 551 cm^{-1}, que

representa la deformación O=C-N, también disminuyó en intensidad, lo que sugiere su participación en la formación de puentes de hidrógeno con los grupos OH del EG.

Figura 4-6: Espectros RAMAN de los compuestos puros y DES sintetizado. Fuente: propia



4.4 Evaluación de los ILs y DES sintetizados en la desulfuración de combustibles

El análisis de los datos experimentales se llevó a cabo utilizando el software Minitab®. En una fase inicial, se desarrolló el modelo considerando todos los términos, es decir, los efectos individuales de cada factor, las interacciones dobles y las interacciones triples. Los resultados de la desulfuración realizada tanto con IL como con DES se presentan de manera organizada en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2. Resultados de desulfuración del MF para IL y DES

	Factores		**Respuesta**	
Nivel de CafCl	**Temperatura [°C]**	**Relación IL/DES:MF**	**IL**	**DES**
Bajo	50	1:1	2.33	3.22
Bajo	60	1:2	**11.50**	**16.61**
Bajo	60	1:1	6.81	12.33
Bajo	50	1:2	**12.12**	**17.44**
Alto	60	1:2	10.20	9.37
Alto	50	1:1	9.06	1.72
Alto	50	1:2	12.90	12.58
Alto	60	1:1	10.78	10.77

La Tabla 4-3 exhibe los efectos y los coeficientes de cada término del modelo. Para la desulfuración con el IL, el modelo mostró una desviación estándar de 0.24, un R^2 del 99.93%, y un R^2 ajustado del 99.51%. Por otro lado, para la desulfuración con el DES, se registraron una desviación estándar de 0.82, un R^2 del 99.70%, y un R^2 ajustado del 97.90%. Estos elevados valores de R^2 indican que el modelo está bien ajustado y puede predecir de manera confiable la respuesta dentro del rango de los niveles experimentados. Además, otorgan credibilidad a las conclusiones derivadas del análisis.

De la Tabla 4-3 se observa que, para la extracción con IL, tanto la temperatura como su interacción con el nivel de CafCl en el sistema no resultan significativas (valor de $p > 0.05$). Por consiguiente, se llevó a cabo un segundo análisis de varianza excluyendo estos términos con el fin de asegurar que no introdujeran errores en el modelo.

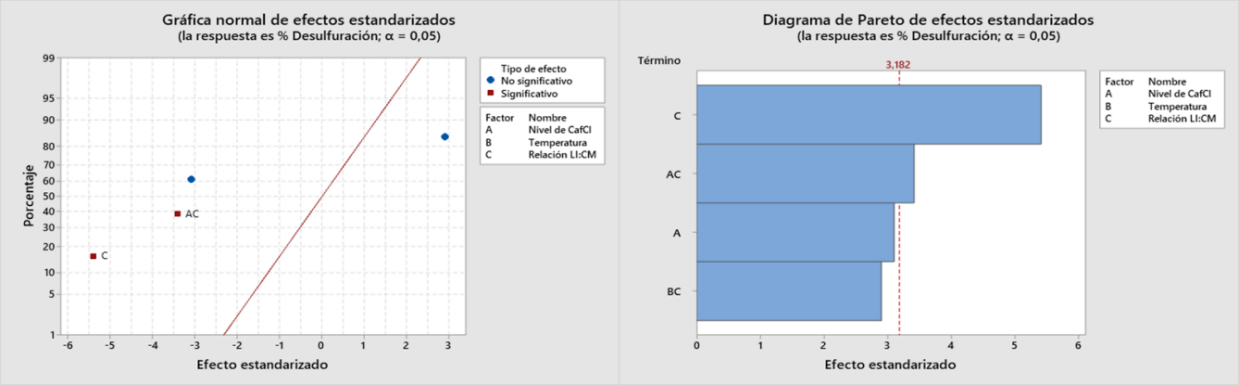
Tabla 4-3. Análisis de varianza del diseño experimental

Tipo de solvente	Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
IL	Modelo	6	83.3279	13.888	239.69	0.049
	Lineal	3	53.3441	17.7814	306.88	0.042
	Nivel de CafCl	1	12.94	12.94	223.33	0.043
	Temperatura	1	1.0438	1.0438	18.01	**0.147**
	Relación IL:MF	1	39.3603	39.3603	679.31	0.024
	Interacciones de 2 términos	3	29.9837	9.9946	172.49	0.056
	Nivel de CafCl*Temperatura	1	2.9347	2.9347	50.65	**0.089**
	Nivel de CafCl*Relación IL:MF	1	15.7079	15.7079	271.1	0.039
	Temperatura*Relación IL:MF	1	11.3411	11.3411	195.73	0.045
	Error	1	0.0579	0.0579		
	Total	7	83.3858			
DES	Modelo	6	224.029	37.3381	55.26	0.103
	Lineal	3	151.417	50.4722	74.7	0.085
	Nivel de CafCl	1	28.753	28.7527	42.55	0.097
	Temperatura	1	24.974	24.9744	36.96	**0.104**
	Relación DES:MF	1	97.689	97.6895	144.58	0.053
	Interacciones de 2 términos	3	72.612	24.2041	35.82	0.122
	Nivel de CafCl*Temperatura	1	0.742	0.7419	1.1	**0.485**
	Nivel de CafCl*Relación DES:MF	1	10.231	10.2315	15.14	**0.160**
	Temperatura*Relación DES:MF	1	61.639	61.6389	91.23	0.066
	Error	1	0.676	0.6757		
	Total	7	224.704			

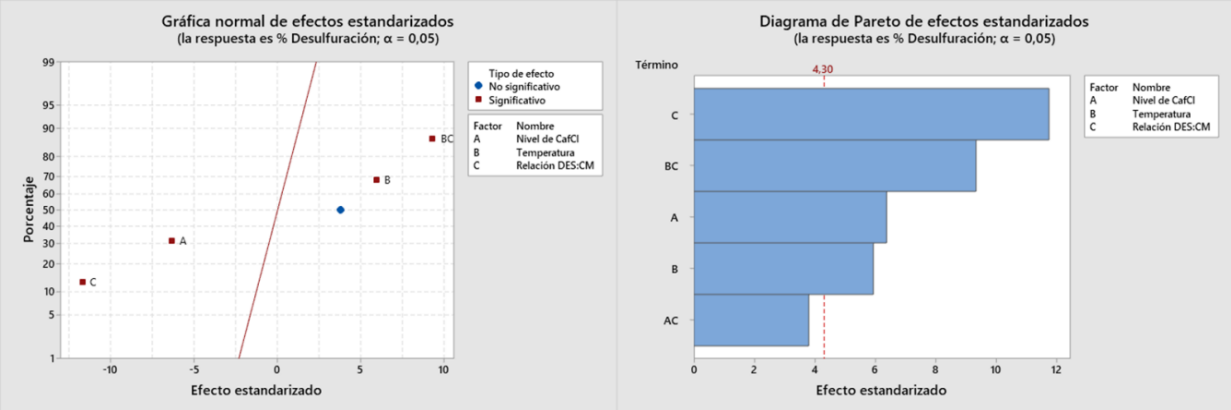
En cuanto al DES, aunque los términos de temperatura, su interacción con el nivel de CafCl y la interacción entre la relación DES:MF y el nivel de CafCl resultaron no significativos, se observa una marcada diferencia en los valores P de ellos, por lo que se decide excluir el término de interacción entre el nivel de CafCl y la temperatura para obtener una mayor significancia en los otros dos términos, como se puede apreciar en el nuevo análisis de varianza en los gráficos de efectos estandarizados y en los diagramas de Pareto que se presentan en la Figura 4-7.

Según estos datos, aunque no todos los términos muestran una alta significancia estadística en cuanto a la variabilidad, se acercan a serlo. Por lo tanto, eliminarlos reduciría la información que contribuyen al modelo y no permitiría el análisis de dichos efectos.

Figura 4-7: Gráfica de efectos estandarizados y el diagrama de Pareto para la desulfuración con (a) IL (b) DES. Fuente: propia



(a)



(b)

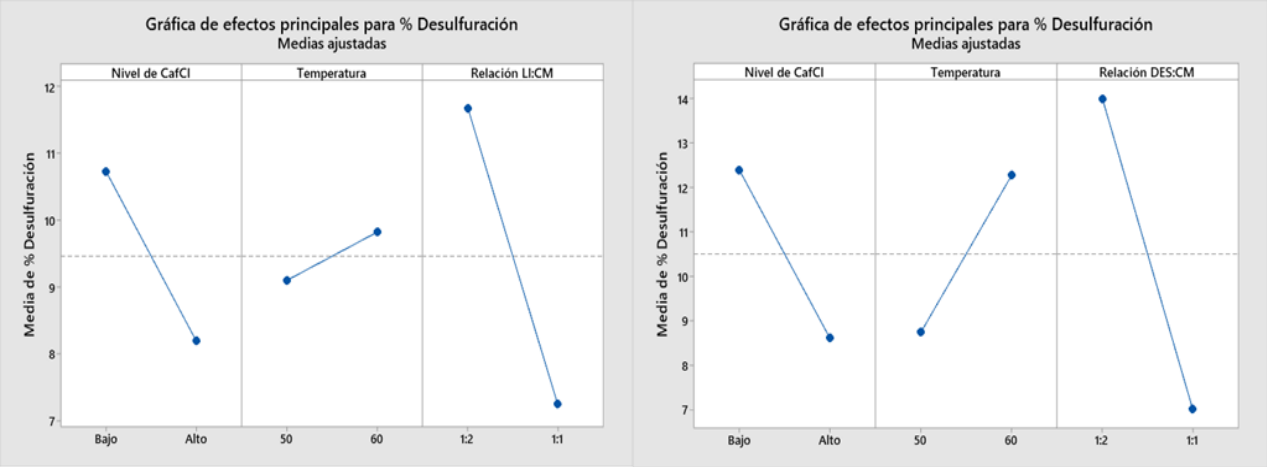
Teniendo en cuenta lo anterior, se presentan a continuación los modelos finales en las ecuaciones (5) y (6). Estos modelos exhiben una desviación estándar de 1.15 y un coeficiente de determinación R^2 del 95.16%, con un R^2 ajustado del 88.71% para la desulfuración con el IL. Respecto a la desulfuración con el DES, se observa una desviación estándar de 0.84, con un R^2 del 99.37% y un R^2 ajustado del 97.79%.

$$\begin{aligned}\%\text{desulfuración} &= 9.461 - 1.272(\text{Nivel de CafCl}) - 2.218(\text{Relación IL: MF}) \\ &- 1.401(\text{Nivel de CafCl})(\text{Relación IL: MF}) \\ &+ 1.191(\text{Temperatura})(\text{Relación IL: MF})\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}\%\text{desulfuración} &= -8{,}93 - 1{,}896(\text{Nivel de CafCl}) + 0{,}3534(\text{Temperatura}) \\ &- 34{,}03(\text{Relación DES: MF}) \\ &+ 1{,}131(\text{Nivel de CafCl})(\text{Relación DES: MF}) \\ &+ 0{,}5552(\text{Temperatura})(\text{Relación DES: MF})\end{aligned} \tag{6}$$

Finalmente, se analizaron los efectos principales y de interacción para la variabilidad, presentados en la Figura 4-8. A partir de ella, se puede deducir que tanto en la extracción con IL como con DES, los tres factores evaluados exhiben una tendencia similar. Esto sugiere que los niveles más altos de desulfuración se logran cuando la concentración de CafCl se mantiene en su nivel más bajo, la temperatura de extracción se encuentra en su nivel más alto (60°C) y la relación volumétrica IL/DES:MF es de 1:2. Entre estos factores, se resalta que la relación IL/DES:MF es el más influyente, mientras que la temperatura parece tener el menor impacto en la desulfuración utilizando ambos solventes. Además, se puede inferir a partir de la gráfica que el DES demostró un mejor rendimiento, con una media de desulfuración del 10.5%, en comparación con el 9.5% obtenido con el IL.

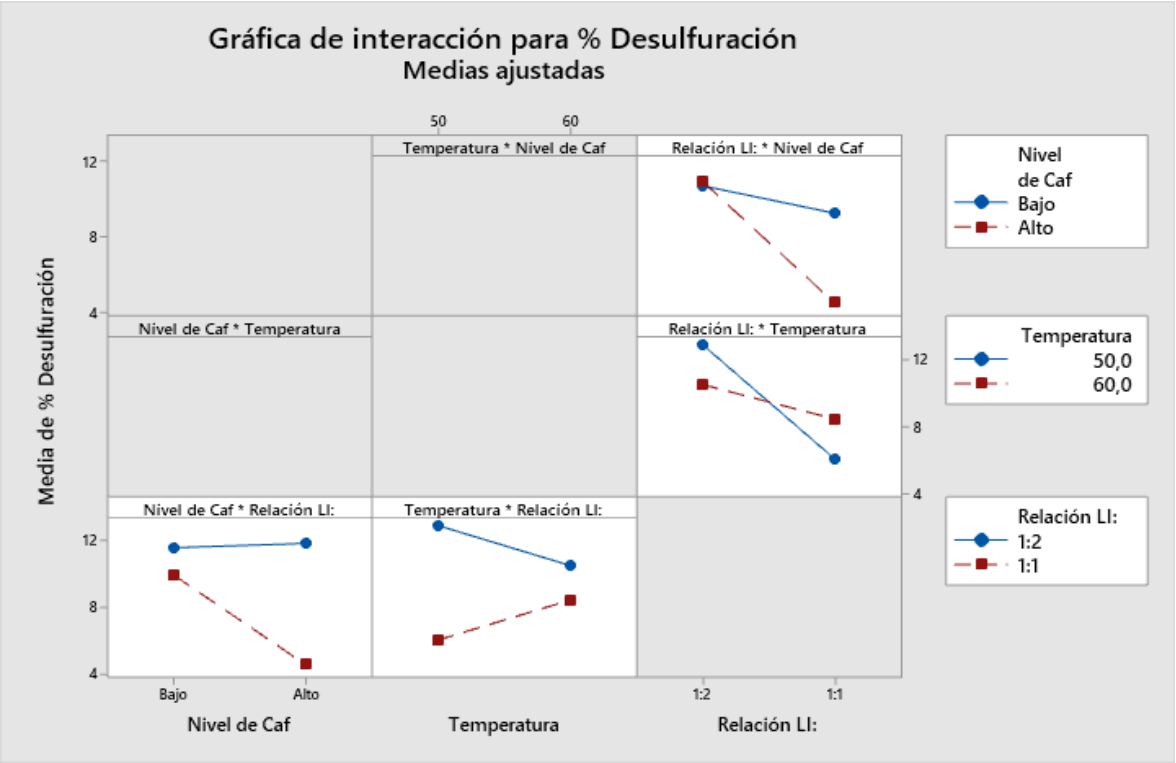
Figura 4-8: Gráfica de efectos principales para la extracción con (a) IL y (b) DES. Fuente: propia



(a) (b)

Por otro lado, en el caso de la extracción con IL, se identifica que la interacción más significativa fue entre el nivel de CafCl y la relación IL:MF, como se observa en la Figura 4-9.

Figura 4-9: Interacciones entre los factores en la desulfuración con IL. Fuente: propia



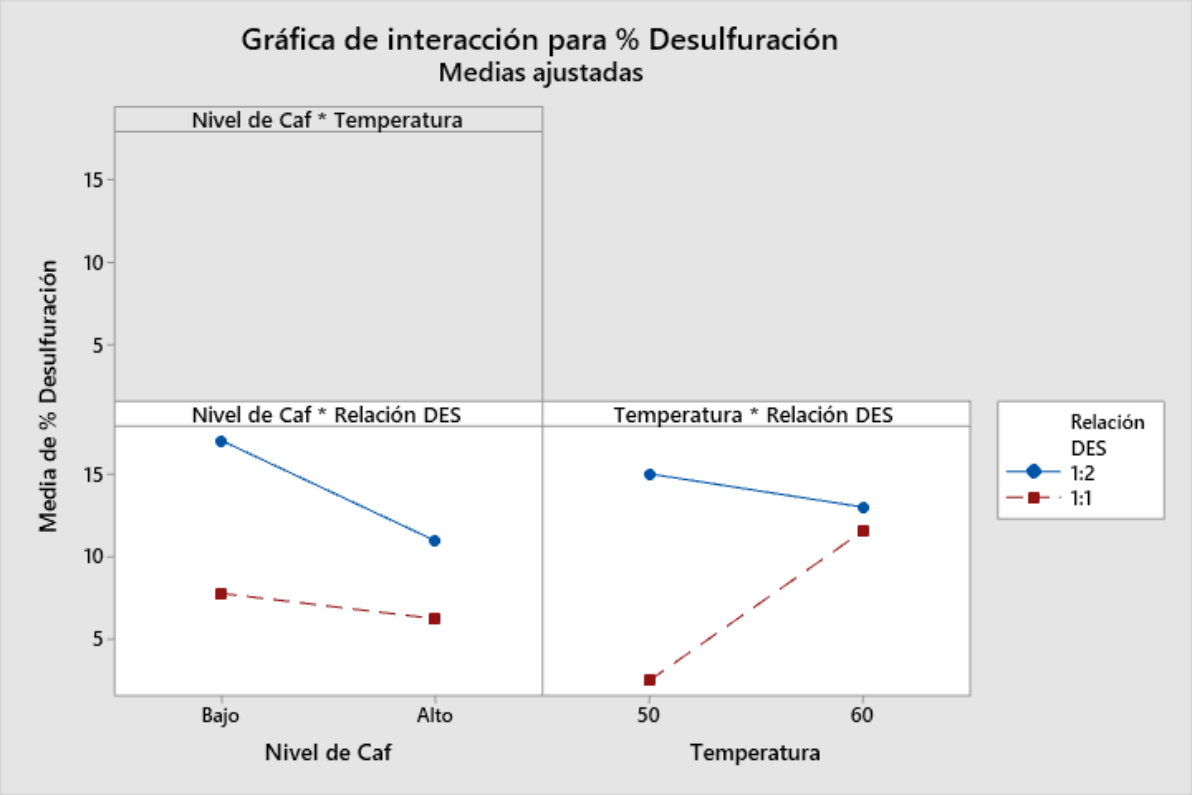
Ya que al utilizar un nivel alto de CafCl (con una relación molar de 1:2 de CafCl:$FeCl_3.6H_2O$), se manifiesta una alta sensibilidad en las medias de desulfuración cuando se varía la relación IL:MF. Sin embargo, cuando se emplea un nivel bajo de CafCl, las medias de desulfuración se mantienen estables independientemente de la relación volumétrica de IL:MF.

Por otro lado, las interacciones entre los factores y la desulfuración mediante el uso de DES mostradas en la Figura 4-10, sugieren que la relación más significativa es entre la temperatura y la proporción DES:MF. Esta proporción indica que realizar la extracción con una relación volumétrica de 1:2 de DES:MF mejora la desulfuración, además de fortalecer la resistencia del proceso ante variaciones de temperatura.

Por el contrario, al analizar la interacción entre la relación DES:MF y el nivel de CafCl, se observa que operar con la misma relación volumétrica resulta en desulfuraciones más altas, pero aumenta la variabilidad al operar a diferentes concentraciones de CafCl en el

DES. En cambio, al operar con una relación 1:1, se obtiene una mayor robustez frente a cambios en el nivel de CafCl.

Figura 4-10: Interacciones entre los factores en la desulfuración con DES. Fuente: propia



4.4.1 Mecanismo de interacción entre IL-DES con el MF

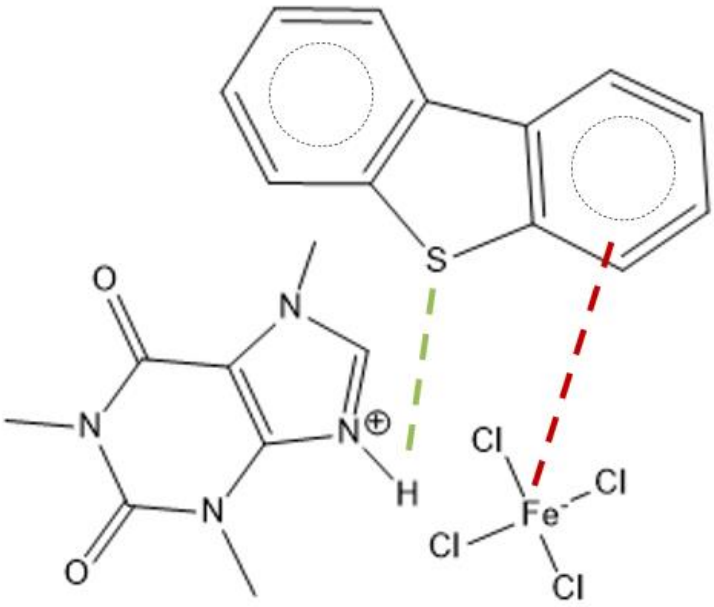
Con relación al mecanismo de interacción entre el IL y el MF, investigadores han evidenciado la factibilidad de la extracción de compuestos azufrados. Esto se ha atribuido a la interacción entre el catión aromático del IL y el compuesto de azufre aromático presente en el MF, facilitada mediante enlaces π-π y CH-π [110]. Específicamente, la interacción CH-π entre el catión imidazolio y el anillo aromático del compuesto de azufre emerge como uno de los principales mecanismos de extracción. Esto se debe a que los átomos con carga positiva del catión imidazolio se vuelven accesibles a los átomos

cargados negativamente de los compuestos de azufre, generando una interacción columbica favorable, debido a la diferencia en sus cargas eléctricas [111], [112].

Hee *et al*. [52] investigaron el efecto del sustituyente sobre el anillo de imidazolio para la eliminación de DBT utilizando ILs basados en $FeCl_3$ y distintos cloruros de imidazolio entre los cuales se tenían clorhidratos de imidazolio y otros compuestos por varios grupos alquilos como el 3-butil-1-metilimidazolio. Los autores en un principio postularon la idea de que la presencia de un hidrógeno ácido en el catión de imidazolio podría promover la interacción entre el IL con DBT a través de formación de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, cuando evaluaron la extracción de DBT con los clorhidratos de imidazol, el porcentaje de desulfuración llegó únicamente hasta un 11.7%. En contraste, cuando se utilizaron cationes de imidazolio que contenían dos o más grupos alquilo, como el 3-butil-1-metilimidazolio y el cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, el porcentaje de desulfuración alcanzó un 100%, los autores atribuyeron este resultado a la viscosidad de estos ILs, los cuales permanecían completamente líquidos a temperatura ambiente. Además, la formación de enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno ácido del catión imidazolio y el compuesto de azufre es débil debido a que los compuestos de azufre se consideran débiles aceptores de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, si se aumenta la longitud de la cadena del grupo alquilo del catión, estos enlaces pueden fortalecerse. Esto explicaría el bajo porcentaje de desulfuración (12.9%) obtenido al utilizar clorhidrato de cafeína como catión en la síntesis del IL.

Por otro lado, los resultados obtenidos experimentalmente indicaron que al agregar un exceso de $FeCl_3.6H_2O$ en el sistema, se lograron porcentajes de desulfuraciones de hasta 12.1% y 12.9%. Esto se atribuye a la presencia de una cantidad elevada de especies Fe^{+3} con alto contenido nuclear que permiten la interacción con compuestos azufrados del MF. Esto se debe a que es posible la formación de $Fe_2Cl_7^-$, ya que al tener exceso de iones $FeCl_3$ en el sistema compuesto por CafCl:$FeCl_3.6H_2O$ es posible que estos reaccionen con el anión $FeCl_4^-$ previamente formado en la síntesis del IL [95], el cual se evidenció en el capítulo anterior con la caracterización RAMAN. Esto se daría por un mecanismo de complejación π, gracias a que la configuración electrónica de Fe^{3+} ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^0$), permite que sus orbitales d puedan donar densidad electrónica a los orbitales p de los anillos de azufre [56]. La interacción entre el IL sintetizado y el MF, se muestra a continuación en la Figura 4-11.

Figura 4-11: Interacción entre el IL tetracloroferrato de cafeína y el MF

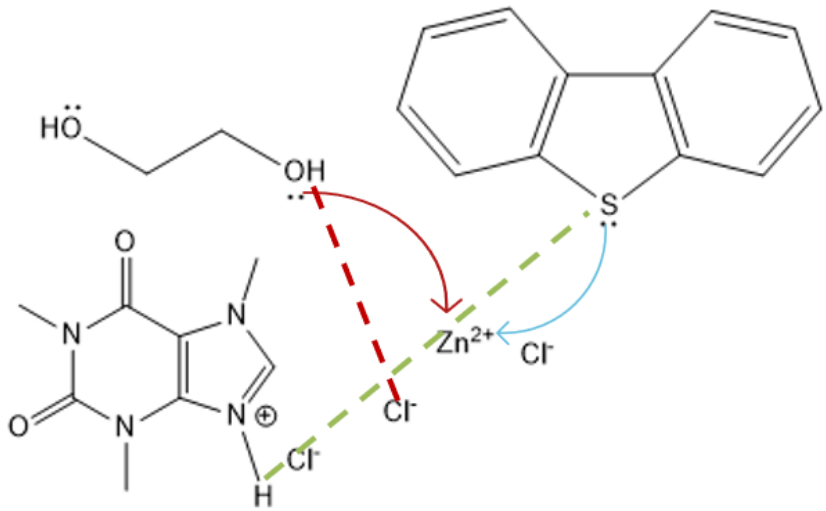


Se observa un fenómeno similar en el proceso de desulfuración utilizando el DES sintetizado a partir de $ZnCl_2$:Etilenglicol:CafCl, debido a que se ha documentado que los DES que contienen cloruros metálicos (Fe, Cu, Al, Zn y Sn) presentan en su mayoría una alta eficiencia en la extracción de compuestos de azufre. Esto se atribuye a la formación de complejos π entre el orbital vacío de los metales y los pares de electrones no enlazados del azufre presentes en los anillos aromáticos tiofénicos [113].

De acuerdo con los resultados experimentales se obtuvo un porcentaje de desulfuración máximo de 17.44% cuando se usaba una cantidad de CafCl de 0.3g en el sistema compuesto por $ZnCl_2$:Etilenglicol 1:2. Un resultado similar se evidenció en los experimentos realizados por Li *et al.* [114], quienes desulfuraron un MF compuesto por DBT en n-octano. En sus experimentos, utilizaron un sistema de Cloruro de Colina (ChCl) :$ZnCl_2$:Etilenglicol, logrando un porcentaje de desulfuración cercano al 20%. Por otro lado, los sistemas que emplearon cloruro de tetrabutilamonio (TBAC) como HBA alcanzaron desulfuraciones de hasta el 80%. Esta diferencia en la eficiencia puede atribuirse al tipo de DES, ya que al usar HBAs con hidrógenos ácidos, como el clorhidrato de cafeína o el cloruro de colina, el mecanismo predominante será la formación de puentes de hidrógeno entre el DES y el azufre presente en el MF, además también hay formación de enlaces de coordinación entre

los grupos OH del etilenglicol y el cloruro de zinc, estas interacciones se pueden evidenciar en la Figura 4.12. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, los anillos aromáticos de azufre no son buenos aceptores de puentes de hidrógeno. Además, las viscosidades de los DES tienden a ser menores cuando se emplean HBAs con cadenas alquílicas más largas, lo que facilita el proceso de desulfuración.

Figura 4-12: Interacción entre el DES base cafeína protonada y el MF



5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- Es factible protonar cafeína comercial con cloruro de hidrógeno para la formación de una sal de amonio cuaternaria, la cual es un precursor ideal en la síntesis de ILs y DES. Esto se logró mediante un procedimiento más eficiente en comparación con las metodologías planteadas en la literatura y que permitieron obtener un producto con una pureza de hasta el 96%.
- La síntesis de ILs base cafeína protonada es posible gracias a la elección de cloruro de hierro hexahidratado, que permitió el debido intercambio aniónico entre las especies y que resultó en la formación de un líquido con viscosidad manejable a temperaturas menores de 100°C. El cloruro de hierro juega un papel muy importante debido a su versatilidad en aplicaciones, convirtiéndolo en un candidato ideal en su forma hexahidratada para la síntesis de solventes alternativos que abran la posibilidad a nuevos campos de aplicación.
- El uso de sales metálicas como $ZnCl_2$ y de etilenglicol como HBD en la síntesis de DES permite la incorporación de cafeína protonada en el sistema a partir de la formación de puentes de hidrógeno y enlaces de coordinación, mediante una síntesis sencilla. Estas interacciones favorecen el decrecimiento del punto de fusión de la mezcla y permiten obtener un líquido con viscosidad manejable.
- Los DES alcanzaron mayores porcentajes de desulfuración (de hasta un 17.44%) en comparación con los ILs (12.9%) gracias a las interacciones entre la cafeína protonada, $ZnCl_2$ y Etilenglicol. El mecanismo principal de desulfuración se basa en la formación de puentes de hidrógeno con los compuestos azufrados. Esto permite explorar un nuevo campo de aplicación para los ILs y DES basados en cafeína protonada, resultando en síntesis más sencillas, componentes más económicos y sin requerimientos de temperaturas altas de desulfuración.

5.2 Recomendaciones

- Con el propósito de fomentar la integración efectiva de cafeína protonada tanto en ILs como en DES, se sugiere llevar a cabo un estudio detallado de su interacción con otros compuestos. En el caso de los ILs, se plantea la posibilidad de investigar su comportamiento en presencia de otras sales hidratadas o aniones más voluminosos que puedan mejorar el intercambio iónico y favorecer la obtención de ILs con propiedades óptimas a temperaturas inferiores a 50°C. Esta estrategia podría abrir nuevas vías para la síntesis de ILs más eficientes y económicas.
- Por otro lado, en la síntesis de DES, se ha identificado al etilenglicol como un excelente HBD debido a la presencia de dos grupos hidroxilo (-OH). Esta característica sugiere la posibilidad de explorar la interacción del CafCl con otros compuestos, como el polietilenglicol, que posee un mayor número de grupos hidroxilo. Esta interacción podría facilitar la formación de un sistema más estable, lo que a su vez podría favorecer una mayor incorporación de clorhidrato de cafeína en la matriz del DES. Este enfoque abre nuevas perspectivas para el diseño y la optimización de este tipo de solventes.
- Se sugiere la incorporación de ILs y DES en materiales carbonosos como estrategia para mejorar la eficiencia en la remoción de compuestos azufrados. Este enfoque prometedor busca aprovechar las propiedades únicas de los ILs y DES, tales como su capacidad de disolución selectiva y su estabilidad térmica, para potenciar la adsorción y extracción de los contaminantes sulfurados presentes en los combustibles fósiles.
- Se recomienda la realización de estudios adicionales que permitan profundizar en la evaluación del impacto de variables clave en el proceso de desulfuración. En particular, la relación IL/DES: MF y la cantidad de cafeína protonada adicionada a los solventes alternativos han mostrado una influencia significativa en la extracción de compuestos azufrados. Un análisis más detallado de estos factores contribuirá a optimizar las condiciones operativas y mejorar la eficiencia del proceso, permitiendo así una comprensión más completa de los mecanismos involucrados

Referencias

[1] C. J. Clarke, W. C. Tu, O. Levers, A. Bröhl, and J. P. Hallett, “Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes,” *Chem Rev*, vol. 118, no. 2, pp. 747–800, Jan. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00571.

[2] B. Nanda, M. Sailaja, P. Mohapatra, R. K. Pradhan, and B. B. Nanda, “Green solvents: A suitable alternative for sustainable chemistry,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2021, pp. 1234–1240. doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.458.

[3] W. Bains, J. J. Petkowski, and S. Seager, “Alternative solvents for life: framework for evaluation, current status and future research,” 2022. Accessed: Apr. 16, 2024. [Online]. Available: https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2401/2401.07296.pdf

[4] S. Armenta, F. A. Esteve-Turrillas, S. Garrigues, and M. de la Guardia, “Alternative green solvents in sample preparation,” *Green Analytical Chemistry*, vol. 1, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.greeac.2022.100007.

[5] 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.

[6] A. A. P. Kumar and T. Banerjee, “Thiophene separation with ionic liquids for desulphurization: A quantum chemical approach,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 278, no. 1–2, pp. 1–8, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.fluid.2008.11.019.

[7] Y. Nie, C. Li, H. Meng, and Z. Wang, “N,N-dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids: Their extractive performance for thiophene series compounds from fuel oils versus the length of alkyl group,” *Fuel Processing Technology*, vol. 89, no. 10, pp. 978–983, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.fuproc.2008.04.003.

[8] K. Ghandi, “A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications,” *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 04, no. 01, pp. 44–53, 2014, doi: 10.4236/gsc.2014.41008.

[9] D. F. Montaño Montoya, E. J. Juaristi Cosio, J. Sepúlveda Aguirre, and J. E. Murillo Bocanegra, “Los líquidos iónicos como prometedores catalizadores en síntesis orgánica: Una contribución a la química sostenible,” *Rev Lasallista Investig*, vol. 14, no. 2, pp. 171–179, 2017, doi: 10.22507/rli.v14n2a16.

[10] J. Carlos Díaz Alvarez, ; Ramiro, M. Rey, and R. B. Acosta, “Líquidos iónicos: propiedades fi sicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils.”

[11] 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.

[12] *Control of Air Polution from motor vehicles: Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel Standards* . United States: http://www.epa.gov/oar/, 2014.

[13] EL MUNDO, “Gasolina Colombiana, entre las más limpias de Latinoamérica.” Accessed: Aug. 30, 2023. [Online]. Available: https://www.elmundo.com/portal/pagina.general.impresion.php?idx=273045

[14] Ecopetrol, “Calidad de combustibles: Más de tres décadas de mejora continua.” Accessed: Aug. 30, 2023. [Online]. Available: https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/Home/sostecnibilidad/ambiental/aire-limpio/calidad-combustibles

[15] “ANÁLISIS DE IMPACTO NORMATIVO DEFINICIÓN DEL PROBLEMA NORMA NACIONAL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES DIESEL Y BIODIESEL,” 2019.

[16] 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.

[17] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, and A. Rodriguez, “Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids,” *Journal of Hardazous Materials*, pp. 268–273, 2007.

[18] Thermo Fisher Scientific, “Fisher Scientific,” https://www.fishersci.es/shop/products/imidazole-acs-reagent-thermo-scientific/10493454#?keyword=imidazol.

[19] Thermo Fisher Scientific, “Fisher Scientific,” https://www.fishersci.es/shop/products/caffeine-99-thermo-scientific/11438643#?keyword=caffeine.

[20] F. Bureš, “Quaternary Ammonium Compounds: Simple in Structure, Complex in Application,” Jun. 01, 2019, *Springer International Publishing*. doi: 10.1007/s41061-019-0239-2.

[21] J. D. Roberts and M. C. Caserio, “8.Reacciones de sustitución nucleofílica y eliminación,” in *Principios básicos de química orgánica*, Segunda., W.A Benjamin, Ed., California, 1977.

[22] J. G. Li, Y. F. Hu, S. F. Sun, S. Ling, and J. Z. Zhang, “Ionic structures of nanobased FeCl3/[C4mim]Cl ionic liquids,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 22, pp. 6461–6464, Jun. 2012, doi: 10.1021/jp206819h.

[23] M. A. Abdel-Fatah, S. I. Hawash, and H. H. Shaarawy, “Cost-effective clean electrochemical preparation of ferric chloride and its applications,” *Egypt J Chem*, vol. 64, no. 7, pp. 3841–3851, Jul. 2021, doi: 10.21608/ejchem.2021.75921.3717.

[24] D. Díaz Díaz, P. O. Miranda, J. I. Padrón, and V. S. Martín, “Recent Uses of Iron (III) Chloride in Organic Synthesis,” 2006.

[25] L. Lomba, C. B. García, M. P. Ribate, B. Giner, and E. Zuriaga, “Applications of deep eutectic solvents related to health, synthesis, and extraction of natural based chemicals,” Nov. 01, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/app112110156.

[26] B. E. Gurkan, E. J. Maginn, and E. B. Pentzer, “Deep eutectic solvents: A new class of versatile liquids,” Dec. 17, 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.jpcb.0c10099.

[27] C. Florindo, L. C. Branco, and I. M. Marrucho, “Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents,” Apr. 23, 2019, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/cssc.201900147.

[28] Z. Yang, “Natural Deep Eutectic Solvents and Their Applications in Biotechnology,” in *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, vol. 168, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2019, pp. 31–59. doi: 10.1007/10_2018_67.

[29] M. Francisco, A. Van Den Bruinhorst, and M. C. Kroon, “Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents,” Mar. 11, 2013. doi: 10.1002/anie.201207548.

[30] 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.

[31] 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.

[32] 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.

[33] G. Kaur, H. Kumar, and M. Singla, "Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review," Apr. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.molliq.2022.118556.

[34] R. L. Vekariya, "A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations," Feb. 01, 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.123.

[35] P. Sharma, S. Sharma, and H. Kumar, "Introduction to ionic liquids, applications and micellization behaviour in presence of different additives," Jan. 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.molliq.2023.123447.

[36] S. M. S. Hussain *et al.*, "A review of ionic liquids: Recent synthetic advances and oilfield applications," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 153, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jtice.2023.105195.

[37] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications," Nov. 12, 2014, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cr300162p.

[38] Karla Amezquita, Alicia Blanco, Nely Rios, and Martha Macias, "Extracción, caracterización y cuantificación de cafeína en bebidas energéticas más populares de México, y su consumo por estudiantes del CUCEI de la Universidad de Guadalajara," *Revista de aplicación científica y técnica*, pp. 18–27, 2018.

[39] Labster, "Propiedades químicas de la cafeína," Labster, Theory pages. Accessed: Mar. 18, 2024. [Online]. Available: https://theory.labster.com/es/caffeines-chemical-structure/

[40] Silvia Calle Aznar, "Determinación analítica de la cafeína en diferentes productos comerciales," 2011.

[41] 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.

[42] C.-D. Czogalla and F. Boberg, "Sulfur Compounds in Fossil Fuels I," *Sulfur reports*, vol. 3, no. 4, pp. 121–161, Jul. 1983, doi: 10.1080/01961778308082450.

[43] Y. Han, Y. Zhang, C. Xu, and C. S. Hsu, "Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum," Jun. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.110.

[44] L. C. Kelly[1] and P. Rawson, “Detection and Identification of Sulfur Compounds in an Australian Jet Fuel,” 2010.

[45] M. Safa, B. Mokhtarani, and H. R. Mortaheb, “Deep extractive desulfurization of dibenzothiophene with imidazolium or pyridinium-based ionic liquids,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 111, pp. 323–331, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.cherd.2016.04.021.

[46] E. Kianpour, S. Azizian, M. Yarie, M. A. Zolfigol, and M. Bayat, “A task-specific phosphonium ionic liquid as an efficient extractant for green desulfurization of liquid fuel: An experimental and computational study,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 295, pp. 500–508, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.03.072.

[47] C. Shu, T. Sun, Q. Guo, J. Jia, and Z. Lou, “Desulfurization of diesel fuel with nickel boride in situ generated in an ionic liquid,” *Green Chemistry*, vol. 16, no. 8, pp. 3881–3889, 2014, doi: 10.1039/c4gc00695j.

[48] Z. Cun, W. Feng, P. Xiao-yu, and L. Xiao-qin, “Study of extraction-oxidation desulfurization of model oil by acidic ionic liquid,” 2011.

[49] X. Lu *et al.*, “Piperazinium-based ionic liquids with lactate anion for extractive desulfurization of fuels,” in *Energy and Fuels*, Mar. 2014, pp. 1774–1780. doi: 10.1021/ef402154j.

[50] S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende, and C. K. Yoo, “Extractive desulfurization of liquid fuels by energy efficient green thiazolium based ionic liquids,” in *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, Dec. 2014, pp. 19845–19854. doi: 10.1021/ie501108w.

[51] Z. S. Gano, F. S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, and I. M. AlNashef, “Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl3-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization by central-composite design,” *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 93, pp. 10–20, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.cep.2015.04.001.

[52] 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.

[53] H. Li, W. Zhu, Y. Wang, J. Zhang, J. Lu, and Y. Yan, “Deep oxidative desulfurization of fuels in redox ionic liquids based on iron chloride,” *Green Chemistry*, vol. 11, no. 6, pp. 810–81, Jun. 2009, doi: 10.1039/b901127g.

[54] 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.

[55] X. Chen, D. Song, C. Asumana, and G. Yu, “Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 359, pp. 8–13, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.molcata.2012.03.014.

[56] 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.

[57] H. Gao *et al.*, “Deep Desulfurization of Gasoline Fuel using FeCl3-Containing Lewis-Acidic Ionic Liquids,” *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, vol. 49, no. 8, pp. 1208–1214, 2014, doi: 10.1080/01496395.2013.868487.

[58] 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.

[59] T. Yao, S. Yao, C. Pan, X. Dai, and H. Song, “Deep Extraction Desulfurization with a Novel Guanidinium-Based Strong Magnetic Room-Temperature Ionic Liquid,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 6, pp. 4740–4749, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00684.

[60] 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.

[61] M. R. Caudle, J. E. Thompson, and A. S. Paluch, “Molecular modeling of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids for potential applications in the desulfurization of diesel fuel,” *Journal of Ionic Liquids*, vol. 3, no. 2, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jil.2023.100071.

[62] J. Płotka-Wasylka, M. de la Guardia, V. Andruch, and M. Vilková, “Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences,” Dec. 01, 2020, *Elsevier Inc.* doi: 10.1016/j.microc.2020.105539.

[63] F. U. Shah, R. An, and N. Muhammad, “Editorial: Properties and Applications of Ionic Liquids in Energy and Environmental Science,” Dec. 15, 2020, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fchem.2020.627213.

[64] J. K. U. Ling and K. Hadinoto, “Deep Eutectic Solvent as Green Solvent in Extraction of Biological Macromolecules: A Review,” Mar. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ijms23063381.

[65] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jérôme, “Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 21, pp. 7108–7146, Oct. 2012, doi: 10.1039/c2cs35178a.

[66] K. A. Omar and R. Sadeghi, “Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review,” Aug. 15, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.molliq.2022.119524.

[67] 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.

[68] C. Li *et al.*, “Extraction desulfurization process of fuels with ammonium based deep eutectic solvents.,” *Green Chemistry*, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1039/c0xx00000x.

[69] Z. S. Gano, F. S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, and I. M. Alnashef, “Solubility of thiophene and dibenzothiophene in anhydrous FeCl3- and ZnCl2-based deep eutectic solvents,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 53, no. 16, pp. 6815–6823, Apr. 2014, doi: 10.1021/ie500466g.

[70] C. Shu and T. Sun, “Extractive desulfurisation of gasoline with tetrabutyl ammonium chloride-based deep eutectic solvents,” *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, vol. 51, no. 8, pp. 1336–1343, May 2016, doi: 10.1080/01496395.2016.1155602.

[71] 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.

[72] K. H. Almashjary, M. Khalid, S. Dharaskar, P. Jagadish, R. Walvekar, and T. C. S. M. Gupta, “Optimisation of extractive desulfurization using Choline Chloride-based deep eutectic solvents,” *Fuel*, vol. 234, pp. 1388–1400, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.005.

[73] 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.

[74] 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.

[75] 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.

[76] M. Mofidi and S. Shahhosseini, “Ultrasound assisted oxidative desulfurization of a model fuel using a deep eutectic solvent: Optimization and experimental design,”

Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, vol. 171, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cep.2021.108724.

[77] H. Balaraman and S. Rathnasamy, “Synergetic ultrasound assisted catalytic oxidative extractive desulfurization of tire pyrolysis oil employing sustainable protic deep eutectic solvents,” *Fuel*, vol. 351, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129031.

[78] D. Jha, P. Maheshwari, Y. Singh, M. B. Haider, R. Kumar, and M. S. Balathanigaimani, “A comparative review of extractive desulfurization using designer solvents: Ionic liquids & deep eutectic solvents,” Oct. 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.joei.2023.101313.

[79] Jasmine Groover, “Hydrogen Chloride: Preparation, Properties and Uses,” Collegedunia. Accessed: Apr. 15, 2024. [Online]. Available: https://collegedunia.com/exams/hydrogen-chloride-chemistry-articleid-205

[80] Adriana. Gonzalez, “Lifeder,” Ácido sulfúrico. Accessed: Mar. 18, 2024. [Online]. Available: https://www.lifeder.com/acido-sulfurico/

[81] ChemicalAid, “NaCl (Cloruro de Sodio),” NaCl, Masa Molar. Accessed: Mar. 18, 2024. [Online]. Available: https://www.chemicalaid.com/tools/molarmass.php?formula=NaCl&hl=es

[82] M. J. Arnaud, “The pharmacology of caffeine,” Switzerland, 1987.

[83] Merck, “Cloruro de hierro (III) hexahydrate.” Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/substance/ironiiichloridehexahydrate2703010025771

[84] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, and V. K. Valev, “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers,” Dec. 01, 2019, *Springer New York LLC*. doi: 10.1186/s11671-019-3039-2.

[85] A. Abiya, A. Ilakiya, S. Hemalakshmi, and S. Ramesh, “OBTAINING AND INVESTIGATE OF CAFFEINE FROM CONTRASTING TEA SPECIMEN USING LIQUID-LIQUID EXTRACTION,” 2022.

[86] H. Hitachi, “Thermal Analysis of Caffeine.” Accessed: Mar. 20, 2024. [Online]. Available: https://hha.hitachi-hightech.com/assets/uploads/assets/uploads/documents/Thermal_Analysis_of_Caffeine.pdf

[87] L. Wade, *Quimica Orgánica*, Séptima., vol. 1. Mexico: Pearson, 2011.

[88] K. Rajam, S. Rajendran, and N. N. Banu, “Effect of caffeine-Zn2+ system in preventing corrosion of carbon steel in well water,” *J Chem*, 2013, doi: 10.1155/2013/521951.

[89] S. Butt, S. M. F. Hasan, M. M. Hassan, K. M. Alkharfy, and S. H. Neau, “Directly compressed rosuvastatin calcium tablets that offer hydrotropic and micellar solubilization for improved dissolution rate and extent of drug release,” *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 27, no. 5, pp. 619–628, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jsps.2019.03.002.

[90] J. C. Lindon *et al.*, “The Handbook of Metabonomics and Metabolomics NMR Spectroscopy Techniques for Application to Metabonomics,” 2007.

[91] J. Sitkowski, L. Stefaniak, I. L. Nicol, M. L. Martin, G. J. Martin, and G. A. Webb, “Complete assignments of the IH, ~3C and tSN NMR spectra of caffeine,” 1995.

[92] G. Colherinhas, V. Ludwig, and Z. M. da Costa Ludwig, “GIAO-NMR spectroscopy of the xanthine’s structures in water solution using S-MC/QM methodology: An evaluation of the DFT-functionals’ efficiency,” *J Mol Liq*, vol. 347, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117955.

[93] W.-T. Ai, W.-K. Su, and F. Su, “Solvents Influence 1H NMR Chemical Shifts and Complete 1H and 13C NMR Spectral Assignments for Florfenicol,” *Pharmaceutical Fronts*, vol. 05, no. 04, pp. e288–e296, Dec. 2023, doi: 10.1055/s-0043-1777285.

[94] 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.

[95] J. Guang Li, Y. Feng-Hu, X. Ming-Peng, and X. Ming-Zhang, “Study of physicochemical properties of FeCl3/[C4mim][Cl] ionic liquids,” *J. Chem. Thermodynamics*, pp. 277–281, 2016.

[96] S. Sharma, “Raman study of ferric chloride hexahydrate and ferric chloride hexadeutrate in crystalline, molten and glassy states.,” *J Non Cryst Solids*, vol. 15, pp. 83–95, 1974, Accessed: Aug. 12, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/0022-3093(74)90113-6

[97] Q. Li, Y. Dong, K. D. Hammond, and C. Wan, “Revealing the role of hydrogen bonding interactions and supramolecular complexes in lignin dissolution by deep eutectic solvents,” *J Mol Liq*, vol. 344, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117779.

[98] V. N. Krasil’nikov, A. P. Tyutyunnik, V. P. Zhukov, I. V. Baklanova, O. I. Gyrdasova, and E. V. Chulkov, “Zinc glycolate Zn(OCH2CH2O): Synthesis and structure,

spectral and optical properties, electronic structure and chemical bonding," *J Alloys Compd*, vol. 924, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166320.

[99] M. S. Calado, A. S. H. Branco, V. Najdanovic-Visak, and Z. P. Visak, "Solubility of high-value compounds in environmentally friendly solvents-liquid poly(ethylene glycol) and ionic liquids: Experimental study and thermodynamic analysis," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 70, pp. 154–159, 2014, doi: 10.1016/j.jct.2013.10.036.

[100] T. P. Andrejević *et al.*, "Zinc(II) complexes with aromatic nitrogen-containing heterocycles as antifungal agents: Synergistic activity with clinically used drug nystatin," *J Inorg Biochem*, vol. 208, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2020.111089.

[101] S. Tfaili *et al.*, "Vibrational spectroscopies for the analysis of cutaneous permeation: Experimental limiting factors identified in the case of caffeine penetration," *Anal Bioanal Chem*, vol. 405, no. 4, pp. 1325–1332, Feb. 2013, doi: 10.1007/s00216-012-6512-7.

[102] M. Zareef *et al.*, "Rapid prediction of caffeine in tea based on surface-enhanced Raman spectroscopy coupled multivariate calibration," *Microchemical Journal*, vol. 159, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105431.

[103] M. Baranska and L. M. Proniewicz, "Raman mapping of caffeine alkaloid," *Vib Spectrosc*, vol. 48, no. 1, pp. 153–157, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.vibspec.2007.12.016.

[104] Q. Yang *et al.*, "Qualitative and Quantitative Analysis of Caffeine in Medicines by Terahertz Spectroscopy Using Machine Learning Method," *IEEE Access*, vol. 9, pp. 140008–140021, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3116980.

[105] I. Kupenko, L. Dubrovinsky, V. Dmitriev, and N. Dubrovinskaia, "In situ Raman spectroscopic study of the pressure induced structural changes in ammonia borane," *Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 7, Aug. 2012, doi: 10.1063/1.4746074.

[106] M. C. C. Ribeiro, M. Wilson, and P. A. Madden, "Raman scattering in the network liquid ZnCl2 relationship to the vibrational density of states," *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 10, pp. 4803–4811, Mar. 1999, doi: 10.1063/1.478368.

[107] S. O. Liubimovskii *et al.*, "Raman structural study of ethylene glycol and 1,3-propylene glycol aqueous solutions," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 285, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.saa.2022.121927.

[108] S. O. Liubimovskii *et al.*, "Raman structural study of ethylene glycol and 1,3-propylene glycol aqueous solutions," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 285, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.saa.2022.121927.

[109] P. H. Tran and A. H. Thi Hang, “Deep eutectic solvent-catalyzed arylation of benzoxazoles with aromatic aldehydes,” *RSC Adv*, vol. 8, no. 20, pp. 11127–11133, 2018, doi: 10.1039/c8ra01094c.

[110] S. B. Abdullah, H. A. Aziz, and Z. Man, “Ionic Liquids for Desulphurization: A Review,” in *Recent Advances in Ionic Liquids*, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.79281.

[111] Y. Nie, C. Li, H. Meng, and Z. Wang, “N,N-dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids: Their extractive performance for thiophene series compounds from fuel oils versus the length of alkyl group,” *Fuel Processing Technology*, vol. 89, no. 10, pp. 978–983, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.fuproc.2008.04.003.

[112] A. A. P. Kumar and T. Banerjee, “Thiophene separation with ionic liquids for desulphurization: A quantum chemical approach,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 278, no. 1–2, pp. 1–8, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.fluid.2008.11.019.

[113] 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.

[114] C. Li *et al.*, “Extraction desulfurization of fuels with ‘metal ions’ based deep eutectic solvents (MDESs),” *Green Chemistry*, vol. 18, no. 13, pp. 3789–3795, 2016, doi: 10.1039/c6gc00366d.