UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESINA DE
LICENCIATURA EN QUÍMICA

Determinación de metales en bebidas mediante microextracción con solventes eutécticos profundos naturales hidrofóbicos.

Ramiro Simón

ÁREA III, QUÍMICA ANALÍTICA

DIRECTORA: Claudia E. Domini
DIRECTOR ASISTENTE: Nicolás A. Nario

BAHÍA BLANCA, ARGENTINA
9 DE OCTUBRE DE 2026

Índice

1. RESUMEN 1
2. INTRODUCCIÓN 1
2.1 Metales 2
2.1.1 Cobre (Cu) 2
2.1.2 Níquel (Ni) 3
2.1.3 Aluminio (Al) 3
2.2 Complejo metal-ligando 3
2.3 Química verde 4
2.4 Solventes Eutécticos Profundos (DES) 5
2.5 Solventes Eutécticos Profundos Naturales (NADES) 7
2.6 Técnica de microextracción 8
2.7 Técnica captura de imágenes 10
2.8 Modelo de color RGB 10
3. OBJETIVOS 11
3.1 Principal 11
3.2 Específicos 11
4. PARTE EXPERIMENTAL 12
4.1 Preparación de NADES 12
4.2 Estudios Preliminares 12
4.3 Calibración 13
4.4 Estudio de interferentes 14
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES 15
5.1 Estudios preliminares 15
5.2 Calibración 18
5.2.1 Curva de calibrado para el Níquel (Ni) 19
5.2.2 Curva de calibrado para el Cobre (Cu) 20
5.2.3 Curva de calibrado para el Aluminio (Al) 22
5.3 Estudio de interferentes 23
5.3.1 Curvas de calibrado para el Cobre (Cu) 24
5.3.2 Curvas de calibrado para el Níquel (Ni) 25
6. PERSPECTIVAS A FUTURO 27
7. CONCLUSIONES 28
8. ANEXO 29
8.1 Estudios preliminares 29
8.1.1 Cobre 29

8.1.2 Níquel 31
8.1.3 Aluminio 33
8.2 Calibración 36
8.2.1 Curva de calibrado para el Cobre (Cu) 36
8.2.2 Curva de calibrado para el Níquel (Ni) 40
8.2.3 Curva de calibrado para el Aluminio (Al) 43
9. BIBLIOGRAFÍA 45

1. RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el empleo de disolventes eutécticos profundos de origen natural (NADES, del inglés natural deep eutectic solvents) como fase extractante en un procedimiento de microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME, del inglés *dispersive liquid-liquid microextraction*) para la determinación de cobre, níquel y aluminio en muestras de bebidas. Se estudiaron diferentes NADES hidrofóbicos con el objetivo de seleccionar aquellos que presentaran características óptimas para la extracción de los complejos metálicos.

Se realizaron estudios preliminares para establecer las condiciones de trabajo, evaluando el efecto del pH y la capacidad de extracción de los diferentes sistemas. Para la formación de los complejos de cobre, níquel y aluminio se emplearon α-benzoinoxima (cuprona), dimetilglioxima (DMG) y 8-hidroxiquinolina (8-HQ), respectivamente. La determinación se planteó mediante el análisis de imágenes digitales de las fases extractantes utilizando el modelo de color RGB. Los resultados obtenidos mediante este procedimiento se compararon con técnicas instrumentales de referencia, empleando espectrofotometría UV-Vis para cobre y níquel y espectrofluorimetría para aluminio.

Asimismo, se evaluó la influencia de posibles interferentes metálicos presentes en las muestras y se estudiaron diferentes estrategias de enmascaramiento con el propósito de mejorar la selectividad del método analítico.

2. INTRODUCCIÓN

La calidad e inocuidad de los alimentos y bebidas constituyen un aspecto fundamental para la protección de la salud de la población. Dentro de los diferentes contaminantes químicos que pueden encontrarse en estos productos, los metales ocupan un lugar de especial interés, ya que su presencia puede deberse tanto a fuentes naturales como a procesos asociados como la producción, el procesamiento, el almacenamiento y el envasado. Si bien algunos metales cumplen funciones esenciales en los organismos vivos cuando se encuentran en concentraciones adecuadas, otros pueden producir efectos adversos sobre la salud o resultar perjudiciales cuando superan determinados niveles de exposición [1].

Por este motivo, organismos nacionales e internacionales establecen límites máximos permitidos para diversos metales en bebidas, haciendo indispensable el desarrollo de metodologías analíticas capaces de detectarlos y cuantificarlos de manera confiable.
En los últimos años, además de la sensibilidad y selectividad de los métodos analíticos, ha cobrado importancia el desarrollo de procedimientos que reduzcan el impacto ambiental asociado al análisis químico. En este contexto, la aplicación de los principios de la química verde ha impulsado la búsqueda de solventes alternativos capaces de disminuir el consumo de reactivos peligrosos.

2.1 Metales

Además de fuentes naturales, los procesos de producción y almacenamiento pueden contribuir significativamente a la presencia de metales en alimentos y bebidas. Durante las etapas de procesamiento industrial, el contacto con equipos, tuberías y superficies metálicas puede favorecer la incorporación de estos elementos a la matriz alimentaria. De manera adicional, los materiales de envasado representan una posible fuente de contaminación metálica, ya que fenómenos de migración desde envases metálicos, como latas o recubrimientos internos, pueden provocar la liberación de metales hacia el producto.

2.1.1 Cobre (Cu)

Entre los metales presentes en alimentos y bebidas se encuentra el cobre, un elemento esencial para el organismo. Participa en numerosos procesos biológicos al formar parte de diversas cuproenzimas involucradas en reacciones de oxidación-reducción, donde alterna entre los estados de oxidación Cu(I) y Cu(II). Gracias a estas propiedades redox, el cobre desempeña un papel fundamental en procesos como la respiración celular, la defensa antioxidante y el metabolismo del hierro. Sin embargo, cuando se encuentra en concentraciones elevadas, puede resultar tóxico, ya que favorece la formación de especies reactivas de oxígeno capaces de provocar estrés oxidativo y dañar biomoléculas como lípidos, proteínas y ADN [2].

La presencia de cobre en el ambiente y, en consecuencia, en las matrices alimentarias puede deberse tanto a fuentes naturales como antropogénicas. Entre estas últimas se destacan el uso de fertilizantes y pesticidas agrícolas, las actividades mineras y diversas industrias, como la química, farmacéutica y papelera. Debido a los riesgos asociados a una exposición excesiva, organismos reguladores han establecido límites máximos permitidos para este metal [3]. En el caso del agua potable, el Código Alimentario

Argentino (Artículo 982, Capítulo XII) establece un límite máximo de 1,0 mg L^{-1} de cobre [4].

2.1.2 Níquel (Ni)

Otro de los metales de interés es el Níquel, un elemento traza ampliamente distribuido en el ambiente. Una de las principales vías de exposición al níquel en la población general es la ingesta de alimentos y agua potable. Sin embargo, cuando la exposición es elevada o prolongada puede producir efectos adversos, como dermatitis alérgica, alteraciones respiratorias y, en determinados compuestos y condiciones de exposición, efectos carcinogénicos [2].

De acuerdo con lo establecido por el Código Alimentario Argentino (Artículo 982, Capítulo XII), el límite máximo permitido de níquel en agua potable es de 0,02 mg L^{-1} [4].

2.1.3 Aluminio (Al)

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre y, por tanto, un componente natural del agua potable y de los alimentos, además de formar parte de muchos materiales manufacturados. Aunque no se considera un elemento esencial para el organismo humano, puede encontrarse en estas matrices como consecuencia de procesos naturales, del uso de aditivos alimentarios o por la migración desde materiales de envasado y utensilios de cocina. La exposición prolongada a concentraciones elevadas de aluminio se ha asociado con efectos adversos sobre la salud, principalmente a nivel neurológico como es el caso del Alzheimer y a nivel óseo [5]. El Código Alimentario Argentino establece un límite de Aluminio residual de 0,20 mg L^{-1} para agua potable [4].

En este contexto, el desarrollo de metodologías analíticas confiables para la determinación de metales traza en matrices alimentarias resulta fundamental tanto para el control de calidad como para el monitoreo de contaminantes.

2.2 Complejo metal-ligando

Los iones metálicos pueden interactuar con moléculas o iones denominados ligandos, los cuales poseen uno o más pares de electrones libres capaces de ser donados al metal para formar un complejo de coordinación. La formación de estos complejos modifica las propiedades fisicoquímicas del ion metálico, pudiendo aumentar su

estabilidad y generar cambios en características como el color y la solubilidad.
La formación de un complejo depende de diversos factores, entre ellos la naturaleza del metal y del ligando, la relación entre ambos, el pH del medio y la presencia de otros iones capaces de competir por el agente complejante. En particular, el pH desempeña un papel fundamental, ya que determina el estado de protonación del ligando y la especiación del metal, influyendo directamente en la estabilidad del complejo formado [6].
En muchos casos, los iones metálicos presentan una baja absorción en la región visible del espectro electromagnético; sin embargo, al reaccionar con un agente complejante se generan complejos coloreados o fluorescentes que pueden detectarse y cuantificarse con mayor sensibilidad.
En este trabajo se utilizaron como complejantes dimetilglioxima (DMG) para la determinación de níquel, α-benzoinoxima (cuprona) para cobre y 8-hidroxiquinolina (8-HQ) para aluminio, debido a su capacidad para formar complejos estables y adecuados para su posterior extracción y determinación mediante imágenes digitales.

2.3 Química verde

En los últimos años, el concepto de química verde ha adquirido una importancia creciente debido a la necesidad de reducir el impacto ambiental de los procesos químicos, proteger la salud humana y promover un uso más eficiente de los recursos. En este contexto, uno de los principales desafíos consiste en disminuir el empleo de solventes orgánicos convencionales, ampliamente utilizados, en síntesis, separación y análisis químico. Si bien estos solventes presentan buenas propiedades fisicoquímicas, muchos de ellos son volátiles, inflamables, tóxicos y generan residuos que requieren un tratamiento adecuado. Además, su producción, recuperación y disposición final suelen implicar un elevado consumo energético y contribuir a la contaminación ambiental.

Como consecuencia, tanto el ámbito académico como el industrial han impulsado el desarrollo de solventes alternativos que permitan mantener la eficiencia de los procesos químicos reduciendo, al mismo tiempo, su impacto ambiental. Entre las alternativas propuestas se encuentran los solventes eutécticos profundos naturales (NADES, del inglés *natural deep eutectic solvents*), los cuales han despertado un gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas, su baja toxicidad, biodegradabilidad y su bajo costo de preparación [7]. A modo de resumen, las principales ventajas de los NADES en comparación con los solventes orgánicos convencionales se presentan en la Fig. 1.

Figura 1. Ventajas de los solventes eutécticos profundos naturales (NADES) frente a los disolventes orgánicos, adaptada de [8].

2.4 Solventes Eutécticos Profundos (DES)

Para conocer el origen de los NADES, previamente es necesario definir a sus precursores. Los Solventes Eutécticos Profundos (DES, del inglés deep eutectic solvents) son mezclas de dos o más componentes que, generalmente, son sólidos a temperatura ambiente, pero cuando se combinan en una proporción molar particular se transforman en líquidos debido a la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares que los mantienen en estado líquido.

Son sistemas que se forman a partir de la combinación de un aceptor de enlaces de hidrógeno (ácido de Lewis) y un donor de enlaces de hidrógeno (base de Lewis), dando lugar a mezclas con propiedades fisicoquímicas particulares, como bajo punto de fusión y baja presión de vapor.

Como se observa en la Fig. 2, los componentes se combinan en una proporción molar determinada y, mediante calentamiento y agitación, se obtiene un líquido translúcido [9, 10].

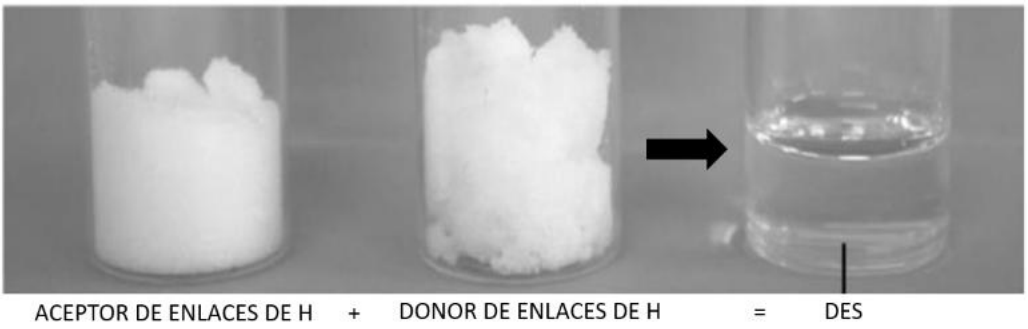


Figura 2. Preparación de un DES, adaptada de [9].

El descenso del punto de fusión en los DES se debe a la formación de una extensa red de puentes de hidrógeno entre el aceptor y el donor de puentes de hidrógeno. Estas interacciones alteran la estructura cristalina de los componentes puros, disminuyendo la energía necesaria para fundir la mezcla. Como consecuencia, el sistema presenta un punto de fusión mucho menor que el de cada uno de sus componentes individuales, permaneciendo líquido incluso a temperatura ambiente [11].

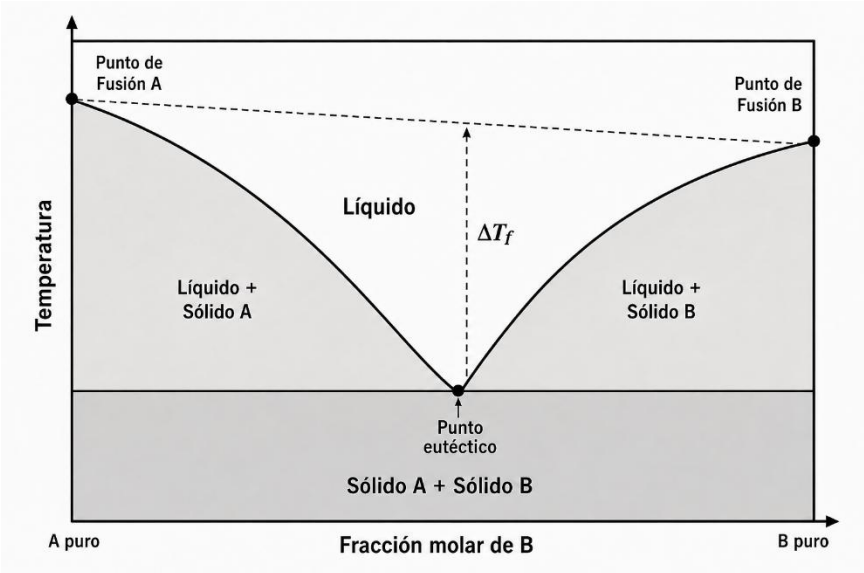


Figura 3. Representación esquemática de un punto eutéctico en un diagrama de fases de dos componentes, adaptada de [11].

La Fig. 3 muestra el diagrama de fases de un sistema eutéctico binario, donde puede observarse que la mezcla alcanza una temperatura de fusión inferior a la de cada uno de sus componentes puros. Este comportamiento constituye la base de los DES.

A diferencia de una simple mezcla, los DES presentan propiedades fisicoquímicas propias, tales como baja volatilidad, buena estabilidad térmica, alta conductividad y una elevada capacidad de solubilización para diversas especies químicas [12]. Asimismo, destacan por su alta viscosidad, que puede ajustarse en un amplio intervalo. Esta propiedad, aunque en ciertos procesos resulta inconveniente, puede modularse con precisión mediante la elección adecuada de los precursores y sus relaciones molares.

Como resultado, los DES se convierten en sistemas altamente versátiles, lo que ha llevado a considerarlos como una alternativa a los solventes orgánicos tradicionales.

2.5 Solventes Eutécticos Profundos Naturales (NADES)

Cuando los DES se preparan a partir de componentes neutros, ácidos o básicos de origen natural, se denominan NADES. Estos solventes se componen generalmente por una mezcla de compuestos naturales como ácidos y bases orgánicos, aminoácidos, azúcares, alcoholes de azúcar y polialcoholes, cuyas principales fuerzas impulsoras, los enlaces de hidrógeno, permiten obtener mezclas de proporciones molares específicas cuyo punto de fusión es menor que el de sus componentes.

Para la formulación de los NADES se necesita un compuesto donador de hidrógenos (HBD, del inglés *hydrogen-bond donor*) y un compuesto aceptor de hidrógenos (HBA, del inglés *hydrogen-bond acceptor*). El cloruro de colina es el HBA más reportado en investigación, pero también pueden utilizarse otros compuestos como la betaína y sales de aminoácidos como prolina, glicina y alanina.

Como HBD se han reportado ácidos orgánicos como el ácido cítrico, el ácido malónico y el ácido málico, así como alcoholes y polioles como el glicerol, el sorbitol y el xilitol. Azúcares como la glucosa, la xilosa y la fructosa también se pueden utilizar como HBD en la formulación de este tipo de solventes, en cuyo caso suelen denominarse como NADES basados en azúcar [13].

Estos sistemas, que se caracterizan por su baja toxicidad, biodegradabilidad y compatibilidad con el ambiente, se han propuesto como una alternativa superadora por dos razones: sus componentes provienen de la naturaleza y se considera que desempeñan un papel fisiológico o biológico real en los sistemas naturales lo que los convierte en una alternativa especialmente atractiva dentro del enfoque de la química verde.

Además, estos solventes presentan características similares a las de los líquidos iónicos, pero con ventajas adicionales, tales como una preparación más sencilla, menor costo y requerimiento de pureza en sus componentes [14].

Existen diversos métodos para la preparación de disolventes eutécticos profundos:

- Calentamiento y la agitación: también conocidos como mezcla térmica, siendo la más utilizada.
- Preparación asistida por microondas: reduce considerablemente el tiempo de preparación.
- Preparación asistida por ultrasonidos: acelera la formación del solvente.
- La molienda: permite obtener solventes con poco o ningún calentamiento.
- La liofilización: menos frecuente, utilizada para algunos sistemas específicos.
- La evaporación al vacío: se emplea cuando es necesario eliminar agua o solventes durante la preparación [15] [16].

La preparación de NADES se considera un proceso simple y escalable, lo que haría posible utilizar estos solventes en el procesamiento a escala industrial para la recuperación de productos con valor agregado provenientes de diversas fuentes. Por ejemplo, los NADES pueden utilizarse para obtener biomasa agrícola, compuestos funcionales de bajo peso molecular y residuos lignocelulósicos, que posteriormente podrían ser utilizados para producir fibras dietéticas, productos comestibles, recubrimientos, biopolímeros, envases de alimentos, suplementos alimentarios y extractos funcionales.

Los estudios en alimentos que involucran la utilización de NADES se han enfocado principalmente en la obtención de compuestos funcionales de bajo y alto peso molecular, la cuantificación de metales pesados y toxinas, así como en la producción de recubrimientos para el envasado, para lo cual se aprovecha que los NADES pueden funcionar como plastificantes al solubilizar polisacáridos como el quitosano. Además, los NADES también han demostrado ser medios de reacción adecuados para diversas transformaciones enzimáticas, lo que amplía su potencial de aplicación en procesos biocatalíticos [13].

2.6 Técnica de microextracción

La determinación de metales en alimentos suele realizarse mediante técnicas instrumentales de alta sensibilidad, tales como la espectrometría de absorción atómica o los métodos basados en plasma acoplado inductivamente. Estas técnicas presentan excelentes límites de detección y gran selectividad; sin embargo, requieren equipamiento especializado y presentan costos elevados. Por este motivo, las técnicas espectroscópicas moleculares, como la espectrofotometría UV-Vis, o la determinación mediante imágenes digitales, continúan siendo ampliamente utilizadas como alternativas analíticas debido a su simplicidad instrumental y bajo costo.

En este tipo de técnicas, la determinación de metales generalmente requiere la formación previa de complejos con agentes quelantes adecuados, capaces de generar especies coloreadas o fluorescentes detectables mediante métodos ópticos. No obstante, cuando los metales se encuentran presentes a niveles traza, como ocurre frecuentemente en bebidas y matrices alimentarias líquidas, la sensibilidad de la determinación directa puede resultar insuficiente. En estos casos, la incorporación de etapas de preconcentración se vuelve una estrategia fundamental para mejorar los límites de detección y aumentar la sensibilidad del método analítico.

Dentro de las diferentes estrategias de preconcentración, las técnicas de microextracción han cobrado especial relevancia en las últimas décadas. Estas metodologías se caracterizan por emplear volúmenes muy reducidos de solvente, lo que permite disminuir el consumo de reactivos, simplificar el tratamiento de muestras y reducir el impacto ambiental asociado a los procedimientos analíticos tradicionales. En particular, la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME, del inglés *dispersive liquid-liquid microextraction*) constituye una alternativa eficiente para la separación y preconcentración de analitos presentes en matrices complejas [17].

Como se observa en la Figura 4, el procedimiento de microextracción líquido-líquido dispersiva comienza con la adición de la solución extractante (NADES hidrofóbico y el agente complejante) a la muestra acuosa. El empleo de agitación mecánica (Vortex) favorece la formación de una mezcla dispersa que incrementa el área de contacto entre ambas fases, facilitando la rápida transferencia del analito hacia la fase extractante. Posteriormente, la mezcla se centrifuga para lograr la separación de fases y, finalmente, la fase hidrofóbica compuesta por el NADES, que contiene el analito extraído, se recupera para su posterior determinación.

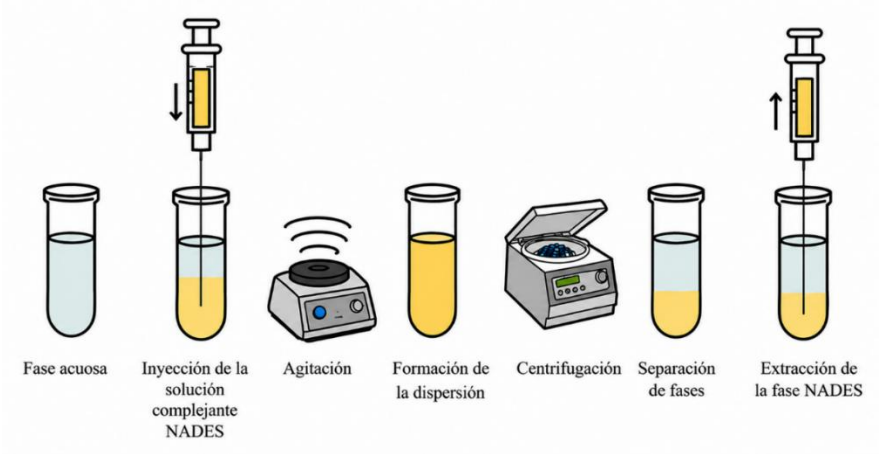


Figura 4 Esquema del procedimiento DLLME, adaptado de [18].

2.7 Técnica captura de imágenes

El análisis digital de imágenes constituye una alternativa accesible y de bajo costo para la determinación analítica de diversos compuestos. Esta técnica se basa en la toma de imágenes digitales mediante dispositivos de adquisición, como teléfonos móviles, escáneres o cámaras, y en el posterior procesamiento informático de la señal. Al descomponer la imagen en modelos de color o histogramas que evalúan la distribución estadística de los píxeles, la intensidad de la respuesta colorimétrica desarrollada durante una reacción química puede relacionarse directamente con la concentración del analito, permitiendo realizar determinaciones cuantitativas y cualitativas de manera precisa.

2.8 Modelo de color RGB

Las imágenes digitales suelen representarse mediante el modelo de color RGB (Red, Green, Blue)**,** en el cual cada píxel queda definido por la intensidad de los tres canales primarios. Cada componente presenta valores enteros entre 0 (ausencia de color o negro) y 255 (máxima intensidad o blanco). Dependiendo del tono desarrollado por la reacción química, una o más componentes del modelo RGB (habitualmente el canal complementario al color de la solución para maximizar la sensibilidad) pueden emplearse para construir curvas de calibración que relacionen la señal óptica con la concentración del analito. [19]

3. OBJETIVOS

3.1 Principal

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de microextracción de diversas mezclas eutécticas para la determinación de metales en matrices alimentarias mediante el uso de imágenes digitales.

3.2 Específicos

- Evaluar la capacidad de microextracción de diversas mezclas eutécticas para la determinación de níquel, aluminio y cobre de matrices alimentarias.
- Evaluar diversos agentes complejantes y su interacción con la mezcla eutéctica.
- Desarrollar calibraciones en búsqueda de comportamientos ajustables empleando colorimetría mediante el análisis de imágenes digitales.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de NADES

Para la preparación de los NADES hidrofóbicos se optó por el método de calentamiento con agitación, utilizando una placa calefactora con agitación magnética. Uno de los solventes preparados fue el CiTi, conformado por citronelol y timol, ambos compuestos de origen natural. Para su preparación, se colocaron ambos componentes en un vaso de precipitados en una proporción molar 1:1, junto con un imán para agitar la mezcla. Esta se calentó a 60 °C durante aproximadamente 15 minutos, hasta obtener un líquido homogéneo, quedando el NADES listo para su utilización.

Mediante el mismo procedimiento de preparación, manteniendo una temperatura de 60 °C, se obtuvieron los solventes presentados en la Tabla 1.

NOMBRE	COMPONENTES	PROPORCIÓN MOLAR
CiTi	Citronelol-Timol	(1:1)
EuMe	Eugenol-Mentol	(1:1)
EuAl	Eugenol-Alcanfor	(1:1)
EuCu	Eugenol-Cumarina	(2:1)
TiBo	Timol-Borneol	(3:4)
SaTi	Salicilato de Metilo-Timol	(1:1)
DLTiMe	γ-Decalactona-Timol-Mentol	(1:1:1)
DLTi	γ-Decalactona-Timol	(1:1)
TiCe	Timol-Alcohol Cetilico	(9:4)
CiBo	Citronelol-Borneol	(2:1)
CiMe	Citronelol-Mentol	(1:1)
CiAl	Citronelol-Alcanfor	(3:2)

Tabla 1 Lista de NADES preparados en este trabajo

.

4.2 Estudios Preliminares

Como primera aproximación, se realizaron ensayos preliminares con el objetivo de evaluar la formación y extracción de los complejos metálicos hacia la fase extractante (NADES). Para ello, se preparó una solución constituida por 250 µL de NADES y 250 µL de la solución etanólica del agente complejante (Solución A). En forma independiente, se preparó una solución acuosa de metal de 10 mg L^{-1} (Solución B), utilizando cobre, aluminio o níquel, según el ensayo realizado.

Posteriormente, se mezclaron 250 µL de la Solución A con 250 µL de la Solución B. La mezcla se agitó en un vortex a 3000 rpm durante 5 minutos y se centrifugó a 6000 rpm durante 5 minutos. Como blanco, se repitió este procedimiento reemplazando la

Solución B por agua destilada. Finalmente, se registró una imagen de cada ensayo con el fin de comparar visualmente el blanco con el experimento y evaluar la formación y extracción del complejo hacia la fase del NADES.

Los ensayos se realizaron en tres condiciones de pH. En primer lugar, se evaluó el medio ácido proporcionado por las soluciones patrón que se encontraban en ácido nítrico 0,5 mol L^{-1}. Luego, se realizaron ensayos para los tres metales (Cu, Ni y Al) a pH 9 mediante la adición de 50 µL de buffer amoníaco/nitrato de amonio. Para el aluminio, además, se realizaron ensayos a pH 5 empleando 50 µL de buffer ácido acético/acetato de sodio, ya que la bibliografía reporta que la formación del complejo Al–8-hidroxiquinolina (8-HQ) se favorece en el intervalo de pH comprendido entre 5 y 9**.**

Además de la comparación visual, los ensayos se observaron bajo una lámpara de luz UV con el fin de evaluar la fluorescencia del complejo formado y determinar si existían diferencias entre el blanco y los experimentos. Este procedimiento se realizó únicamente para el aluminio, por ser el único metal capaz de formar un complejo fluorescente.

4.3 Calibración

Para la elaboración de las curvas de calibración se utilizaron soluciones patrón de Ni, Cu y Al, preparadas por dilución a 10 mg L^{-1} a partir de las soluciones madre de 1000 mg L^{-1}. En los ensayos se emplearon diferentes NADES y un agente complejante específico (0,1 mol L^{-1}) para cada analito: una solución etanólica de dimetilglioxima (DMG) para el níquel, una solución etanólica de α-benzoinoxima (cuprona) para el cobre y una solución etanólica de 8-hidroxiquinolina (8-HQ) para el aluminio.

Para cada ensayo, se mezclaron cantidades iguales del NADES y de la solución etanólica del agente complejante. Posteriormente, se agregaron 500 µL de esta mezcla a tubos que contenían volúmenes crecientes de la solución metálica, completando el volumen final de 10 mL con agua destilada.

Se prepararon seis soluciones patrón de concentración creciente y a cada una se le agregó un buffer amoníaco/nitrato de amonio a pH 9. Luego, las mezclas se agitaron en un vortex a 3000 rpm durante 5 minutos y se centrifugaron a 6000 rpm durante 5 minutos para lograr la separación de fases. Finalmente, se registraron imágenes digitales de cada una de las curvas de calibración para evaluar la respuesta analítica mediante el procesamiento digital de las imágenes en el modelo RGB. La fase NADES se recuperó y se analizó mediante un espectrofotómetro UV-Vis con arreglo lineal de diodos (Agilent

8453, Agilent Technologies, Avondale, PA, EE.UU.), utilizando los resultados obtenidos como referencia para corroborar la linealidad observada mediante el análisis de imágenes digitales.

Para el aluminio, aprovechando la fluorescencia del complejo formado con 8-hidroxiquinolina (8-HQ), se construyó una curva de calibración mediante la captura de imágenes digitales de las distintas soluciones patrón irradiados con una linterna de luz UV de 365 nm (AloneFire, LED UV de 3 W). Posteriormente, las mismas soluciones se analizaron mediante un espectrofluorímetro (JASKO FP 6500, Tokio, Japón) con el fin de corroborar la linealidad obtenida mediante el análisis de imágenes digitales en el modelo RGB.

4.4 Estudio de interferentes

Con el objetivo de evaluar la posible interferencia de otros iones metálicos presentes en matrices reales, se realizaron ensayos utilizando tres sistemas. En primer lugar, se preparó un blanco de extracción compuesto por NADES, agente complejante y solución reguladora (pH 9). Luego, se preparó un tubo correspondiente al punto de mayor concentración de la curva de calibración, utilizado como referencia del analito. Por último, se preparó un tercer sistema conteniendo una mezcla (pool) de los posibles interferentes metálicos. Las concentraciones de estos iones se seleccionaron en función de los niveles reportados en la bibliografía para bebidas como gaseosas y cervezas, empleando valores iguales o ligeramente superiores a los máximos informados con el fin de evaluar la selectividad del método.

En la Tabla 2 se presentan los iones metálicos evaluados como posibles interferentes y sus respectivas concentraciones. Los ensayos para cobre y níquel se llevaron a cabo utilizando buffer amoníaco/nitrato de amonio 2 mol L^{-1}. La respuesta analítica se evaluó mediante el registro de imágenes digitales y por espectrofotometría UV-Vis.

Especies evaluadas	Concentración
Zn(II)	500 ppb
Cd(II)	50 ppb
Pb(II)	100 ppb
Al(III)	300 ppb
Cr(III)	5 ppb
Fe(III)	1 ppm
Ni(II)	50 ppb
Cu(II)	400 ppb
K(I)	15 ppm
Mg(II)	6 ppm

Ca(II)	10 ppm
Na(I)	100 ppm

Tabla 2: Iones metálicos que conforman el pool de interferentes y sus respectivas concentraciones. Nota: El analito bajo estudio no formó parte del pool de interferentes. En las determinaciones de Cu se adicionó Ni como interferente, mientras que en las de Ni se adicionó Cu.

A continuación, se construyeron curvas de calibración para ambos metales en ausencia y presencia de la mezcla (pool) de interferentes, con el objetivo de comparar sus parámetros de regresión (pendiente y ordenada al origen), y evaluar la influencia de los interferentes sobre la respuesta analítica.

Por último, los ensayos se repitieron incorporando tartrato de sodio 0,1 mol L^{-1} como agente enmascarante para disminuir el efecto de los posibles interferentes.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Estudios preliminares

La finalidad de los estudios preliminares fue evaluar la capacidad de extracción de los distintos NADES y establecer las condiciones más adecuadas para la formación y extracción de los complejos metálicos. Estos ensayos permitieron descartar los solventes en los que no se observó una diferencia significativa entre el blanco y la solución patrón, ya fuera por la coloración propia del NADES o por la ausencia de formación del complejo. Asimismo, se evaluó el efecto del pH mediante ensayos realizados a pH 5 (buffer ácido acético/acetato de sodio), pH 9 (buffer amoníaco/nitrato de amonio) y en medio ácido (sin adición de buffer).

Como resultado de estos estudios, se confirmaron los NADES que presentaron una mejor respuesta. En el caso de los NADES con eugenol (EuMe, EuAl y EuCu), el color propio del solvente dificultó la diferenciación entre el blanco y la muestra. Por otra parte, los NADES CiBo, CiMe y CiAl se descartaron debido a la escasa variación de color observada entre ambos experimentos y a la formación de un precipitado rojo durante el proceso de extracción. Además, se confirmó que el pH 9 constituyó la condición más adecuada para la formación de los complejos de cobre y níquel, en concordancia con lo reportado en la bibliografía. A modo de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos con el NADES CiTi para los distintos metales. Para el cobrea pH 3 no se evidencian diferencias significativas de color entre el blanco (derecha) y la solución patrón (izquierda) (Fig. 5). En cambio, al realizar el ensayo a pH 9 (Fig. 6), se observa una

diferencia de color claramente apreciable entre ambos tubos, lo que confirma que el medio alcalino favorece la formación y extracción del complejo hacia la fase del NADES.

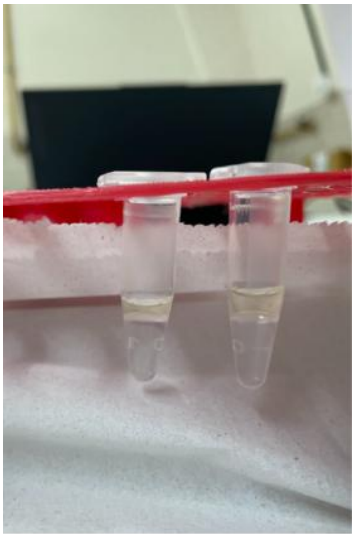


Figura 5. Microextracción de Cu(II) empleando el NADES CiTi a pH 3: solución patrón (izquierda) y blanco (derecha).

Figura 6. Microextracción de Cu(II) empleando el NADES CiTi a pH 9: solución patrón (izquierda) y blanco (derecha).

Figura 7. Microextracción de Ni(II) empleando el NADES CiTi a pH 3: solución patrón (izquierda) y blanco (derecha).

Figura 8. Microextracción de Ni(II) empleando el NADES CiTi a pH 9: solución patrón (izquierda) y blanco (derecha).

Para el níquel se obtuvo un comportamiento similar. A pH 3 no se aprecia una diferencia significativa de color entre el blanco y la solución patrón (Fig. 7). En cambio, a pH 9 la diferencia de color entre ambos tubos es claramente visible (Fig. 8), indicando nuevamente que el medio alcalino favorece la formación y extracción del complejo hacia

la fase del NADES.

Figura 9. Microextracción de Al(III) empleando el NADES CiTi a pH 3: (a) comparación entre solución patrón (izquierda) y blanco (derecha) bajo luz ambiental; (b) emisión de fluorescencia de la solución patrón bajo irradiación con luz UV.

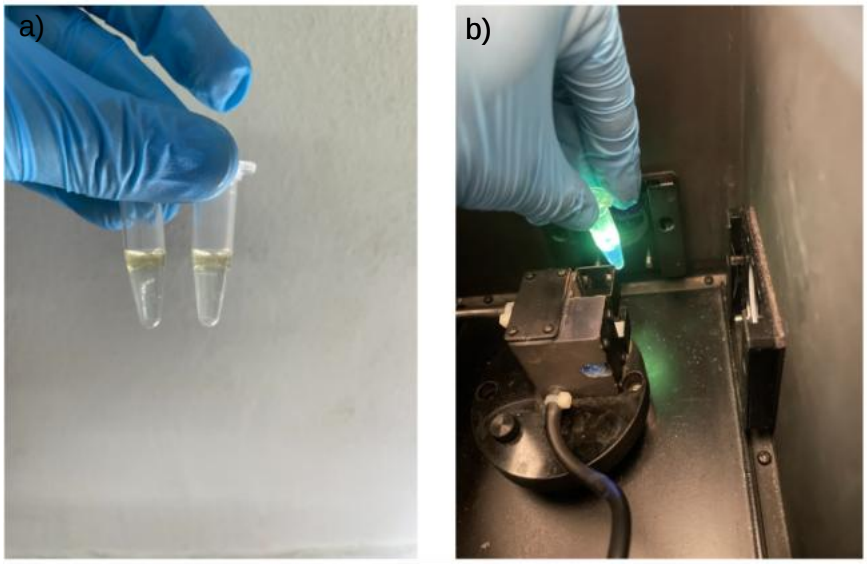


Figura 10. Microextracción de Al(III) empleando el NADES CiTi a pH 5: (a) comparación entre solución patrón (izquierda) y blanco (derecha) bajo luz ambiental; (b) emisión de fluorescencia de la solución patrón bajo irradiación con luz UV.

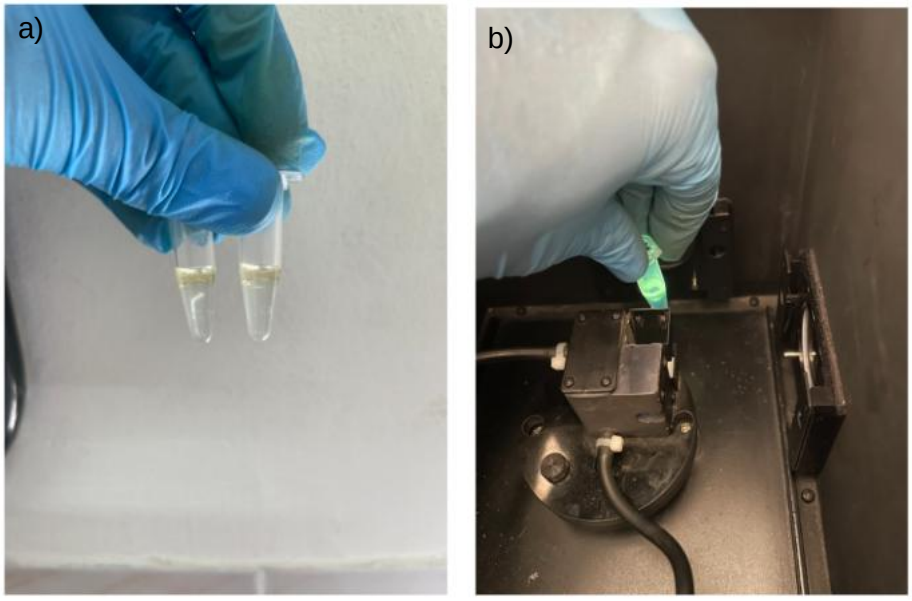


Figura 11. Microextracción de Al(III) empleando el NADES CiTi a pH 9: (a) comparación entre solución patrón (izquierda) y blanco (derecha) bajo luz ambiental; (b) emisión de fluorescencia de la solución patrón bajo irradiación con luz UV.

Para el aluminio, los ensayos se realizaron en medio ácido (sin buffer), a pH 5 y a pH 9. Como se observa en las Fig. 9, 10 y 11, en las tres condiciones se aprecia una leve diferencia de color entre el blanco (derecha) y la solución patrón (izquierda), lo que confirma la formación del complejo Al–8-hidroxiquinolina. Aunque esta diferencia fue menos marcada que la observada para cobre y níquel, permitió corroborar la extracción del complejo hacia la fase del NADES. Asimismo, las imágenes obtenidas bajo irradiación con luz UV evidenciaron la fluorescencia característica del complejo.

Se seleccionó el NADES CiTi para el desarrollo posterior del método por presentar los mejores resultados, sumado a su baja viscosidad y a la nitidez con la que permitió diferenciar la solución patrón del blanco durante la evaluación visual. Los resultados obtenidos con los demás NADES se presentan en el Anexo 8.1.

5.2 Calibración

Se midieron las soluciones patrón correspondientes a cada uno de los metales analizados (Cu, Ni y Al) con el fin de construir las curvas de calibración, considerando la longitud de onda de máxima absorción o emisión de cada complejo. Asimismo, se obtuvieron las curvas de calibración mediante el análisis de imágenes digitales. En el caso del cobre y el níquel, estas se compararon con las obtenidas por espectrofotometría UV-Vis, mientras que para el aluminio la comparación se realizó frente a espectrofluorimetría, con el fin de evaluar la linealidad del método basado en imágenes digitales.

Para el procesamiento de las imágenes se evaluaron los tres canales del modelo de color RGB (rojo, verde y azul). En todos los casos, el canal azul (B) presentó la mejor correlación lineal con la concentración del analito, por lo que fue el seleccionado para la construcción de las curvas. Este comportamiento se atribuyó a que los complejos formados presentan una coloración amarilla, complementaria al azul, lo que produjo una mayor variación de intensidad en dicho canal al incrementar la concentración del metal.

En las siguientes secciones se presentan las curvas de calibración obtenidas mediante el análisis de imágenes digitales para cada metal y su correspondiente validación frente a la técnica instrumental de referencia.

5.2.1 Curva de calibrado para el Níquel (Ni)

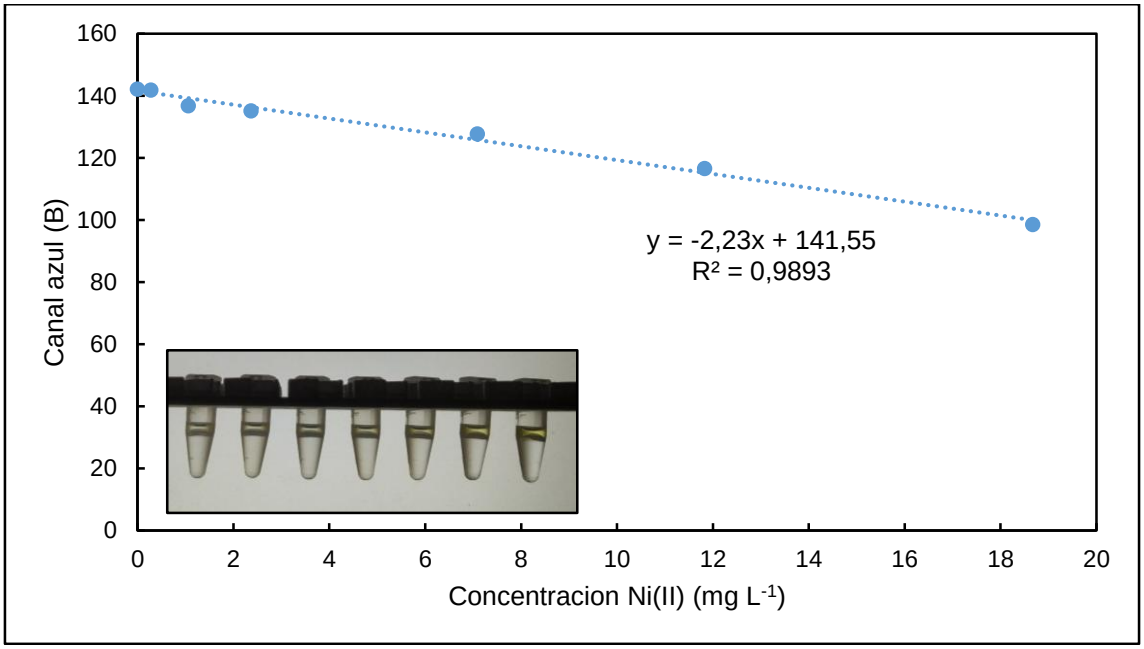


Figura 12. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES CiTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

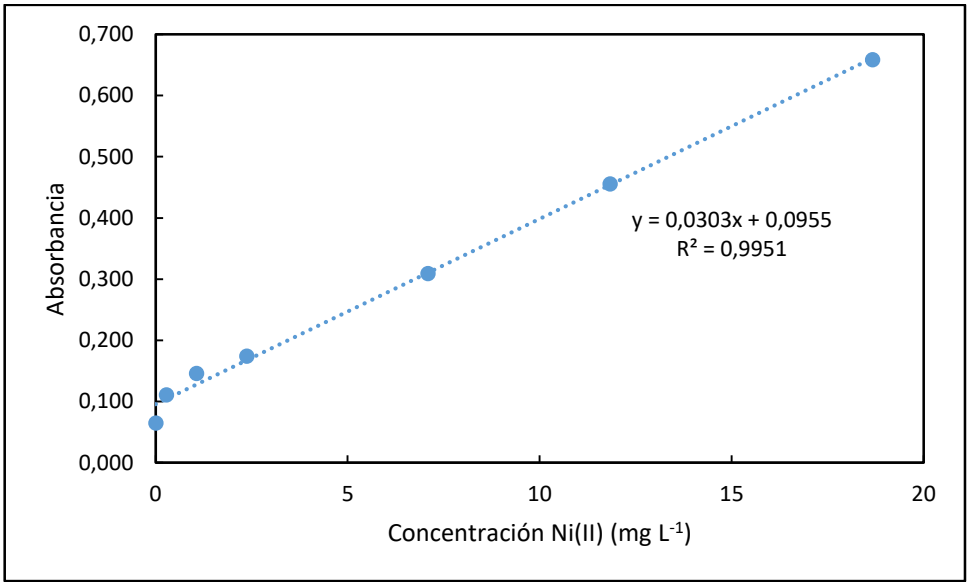


Figura 13. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 373 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante.

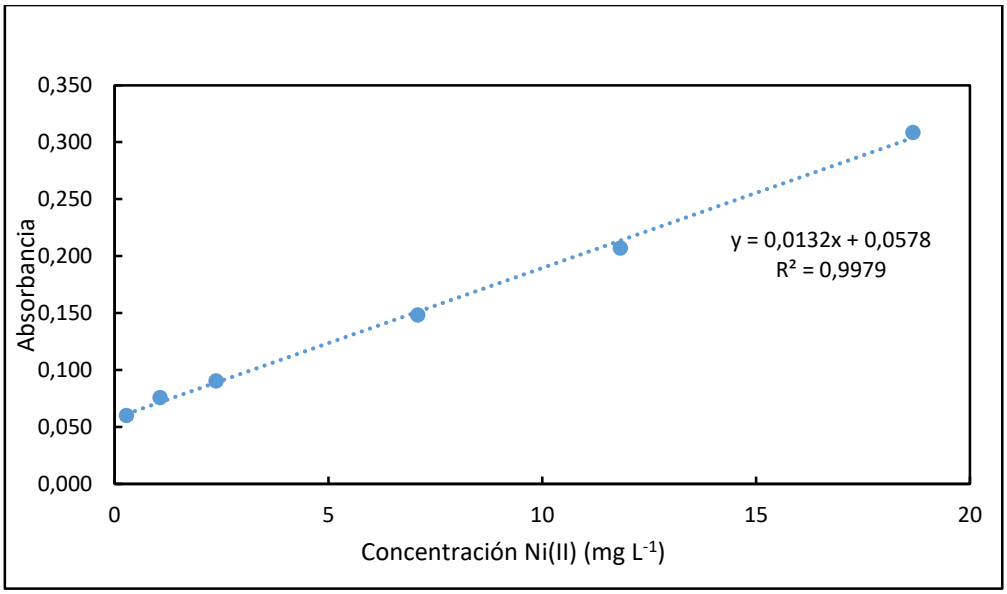


Figura 14. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 420 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante.

Las Fig. 12, 13 y 14 muestran las curvas de calibración obtenidas para níquel utilizando el NADES CiTi como solvente de extracción. La Fig. 12 exhibe la curva obtenida mediante imágenes digitales, mientras que las Fig. 13 y 14 presentan los datos obtenidos por espectrofotometría UV-Vis a dos longitudes de onda distintas, empleados como referencia para corroborar la linealidad del método.

5.2.2 Curva de calibrado para el Cobre (Cu)

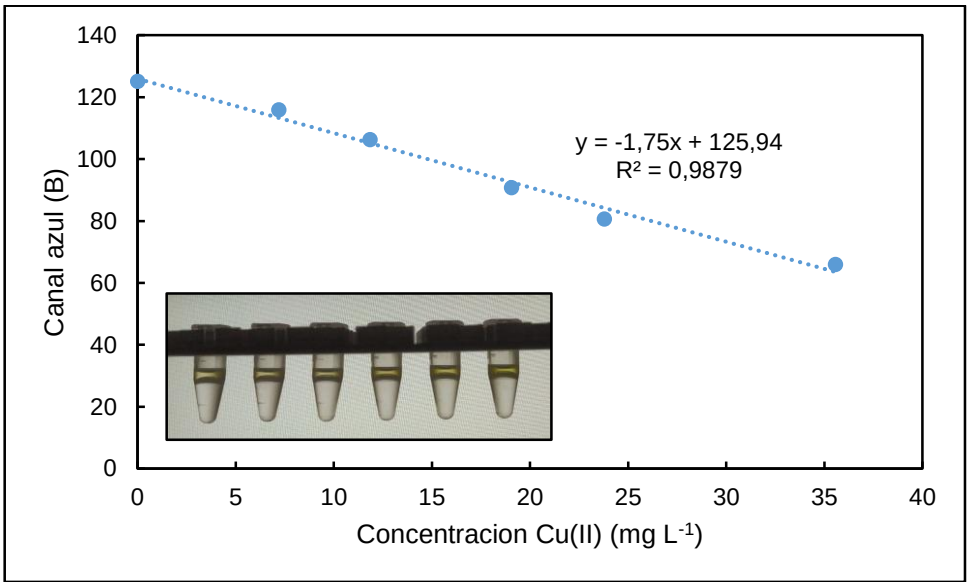


Figura 15. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES CiTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

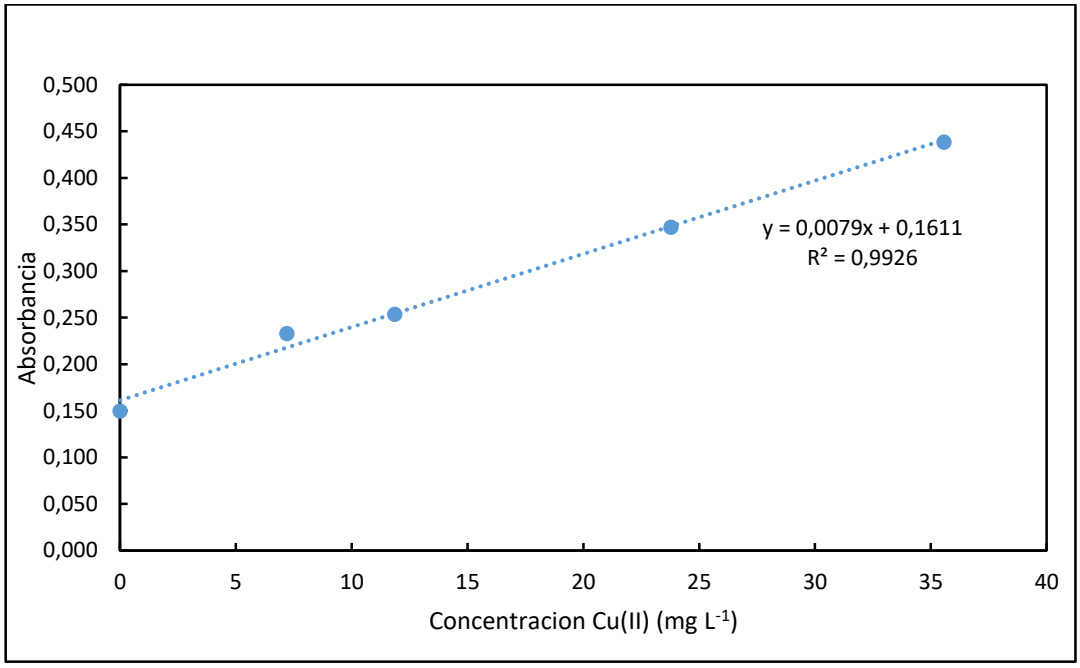


Figura 16. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 444 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante.

Las Figuras 15 y 16 muestran las curvas de calibración obtenidas para el cobre utilizando el NADES CiTi como solvente de extracción. La Figura 15 corresponde al análisis mediante imágenes digitales, mientras que la Figura 16 presenta la curva obtenida por espectrofotometría UV-Vis como método de referencia.

En ambos casos se obtuvieron coeficientes de determinación (R^2) próximos a la unidad, lo que confirma un adecuado ajuste de los datos al modelo lineal.

La buena concordancia observada entre el análisis de imágenes digitales y la espectrofotometría UV-Vis demuestra que el método propuesto constituye una alternativa válida para la cuantificación tanto de cobre como de níquel en el rango de concentraciones evaluado.

5.2.3 Curva de calibrado para el Aluminio (Al)

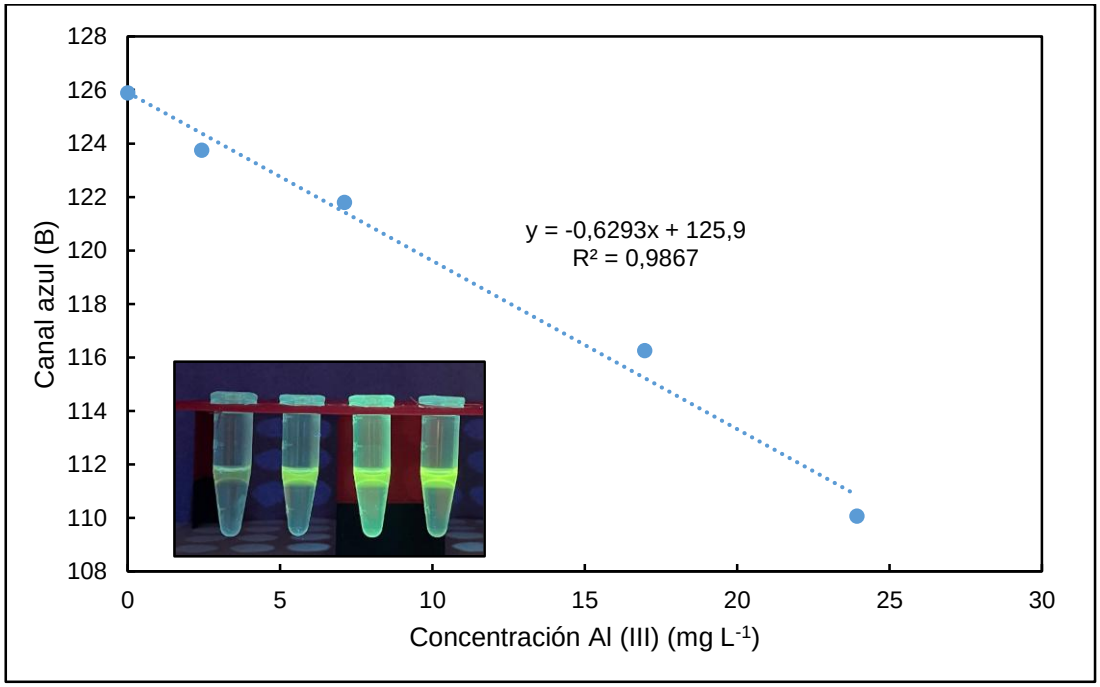


Figura 17. Curva de calibración para la determinación de Al(III) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES CiTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

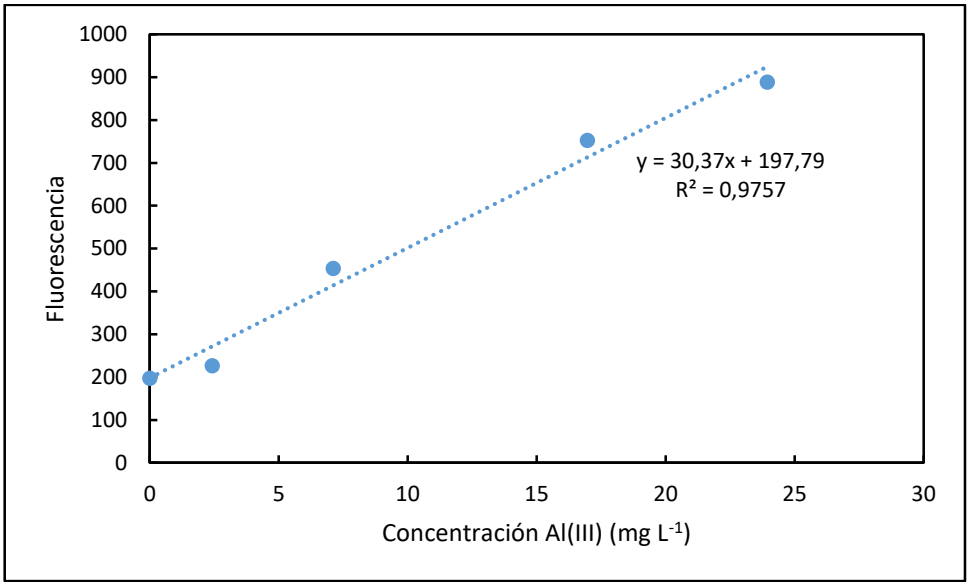


Figura 18. Curva de calibración para la determinación de Al(III) medida por espectrofluorimetría (λ exitación : 383 nm; λ emisión: 518 nm), utilizando el NADES CiTi como fase extractante.

Con el objetivo de evaluar la cuantificación de aluminio mediante análisis de imágenes digitales, se construyeron curvas de calibración a partir de fotografías tomadas bajo irradiación con luz UV de 365 nm. Sin embargo, no se obtuvo una respuesta lineal adecuada, ya que la intensidad de fluorescencia registrada en las imágenes no varió de forma proporcional con la concentración del analito. Este comportamiento podría atribuirse a las condiciones de adquisición de las imágenes o a la necesidad de optimizar variables como la iluminación, la posición de la cámara o su procesamiento digital.

A diferencia de lo observado para cobre y níquel, estas limitaciones no permitieron desarrollar una metodología de cuantificación por análisis de imágenes digitales para el aluminio bajo las condiciones ensayadas. No obstante, la optimización de este procedimiento se plantea como una perspectiva para futuros trabajos.

Los resultados obtenidos con los restantes NADES se presentan en el Anexo 8.2.

5.3 Estudio de interferentes

Con el fin de evaluar el efecto de los posibles interferentes presentes en las muestras y la eficacia del tartrato como agente enmascarante, se construyeron curvas de calibración en ausencia y presencia de una mezcla (pool) de interferentes. Los ensayos se realizaron inicialmente sin el reactivo y posteriormente se repitieron incorporándolo, con el propósito de evaluar su influencia sobre la respuesta analítica del método.

5.3.1 Curvas de calibrado para el Cobre (Cu)

Como se observa en la Figura 19, la presencia del pool de interferentes produjo modificaciones tanto en la pendiente como en la ordenada al origen de la curva de calibración, lo que confirma una alteración en la respuesta analítica del método. Este comportamiento puso de manifiesto la necesidad de incorporar una estrategia de enmascaramiento que permitiera minimizar dicho efecto.

Con este propósito, los ensayos se repitieron adicionando tartrato 0,1 mol L^{-1} como agente enmascarante.

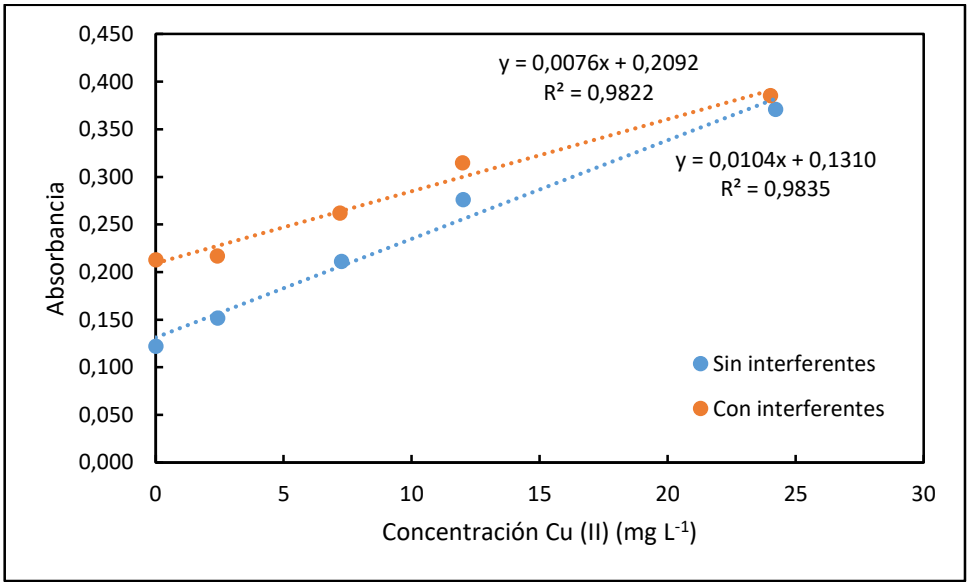


Figura 19. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 444 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante, en ausencia y presencia de la mezcla de interferentes, sin la adición de tartrato.

La Figura 20 presenta las curvas de calibración obtenidas en ausencia y presencia del pool de interferentes luego de la incorporación de tartrato. En este caso, ambas curvas presentaron pendientes prácticamente idénticas. La comparación estadística de las pendientes mediante la prueba *t* de Student confirmó que no existen diferencias significativas entre ellas ($p > 0,05$), evidenciando que la adición de tartrato permitió minimizar el efecto de los interferentes sobre la determinación de cobre. Asimismo, las ordenadas al origen mostraron una mayor concordancia entre sí en comparación con los ensayos en ausencia del agente enmascarante.

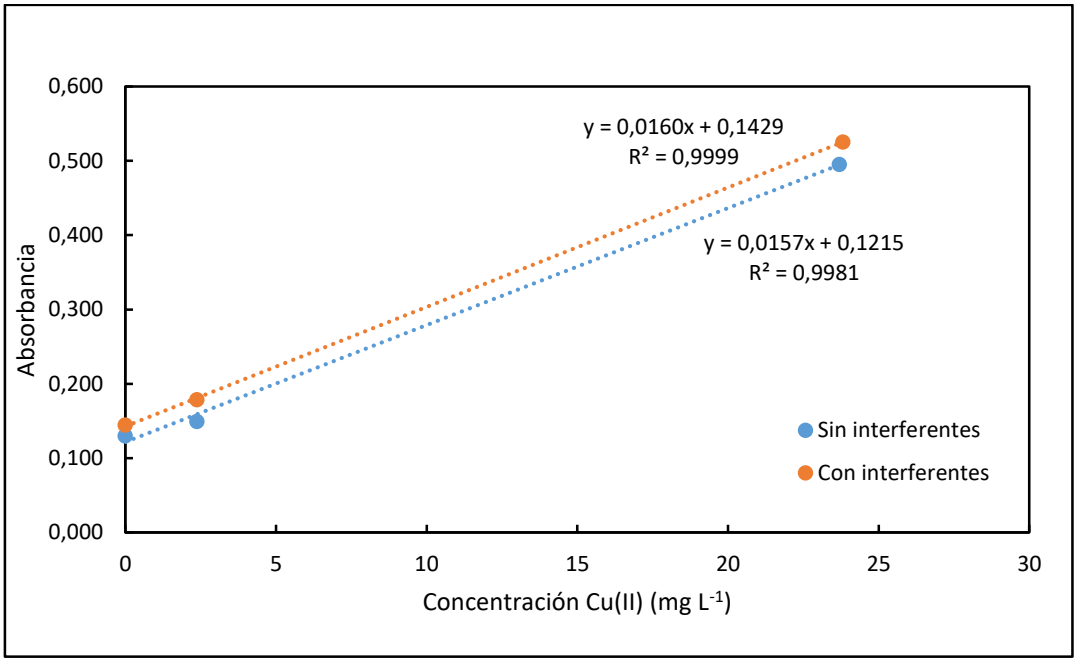


Figura 20. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 444 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante, en ausencia y presencia de la mezcla de interferentes, con la adición de tartrato.

5.3.2 Curvas de calibrado para el Níquel (Ni)

Como se observa en las Figuras 21,22, 23 y 24, la presencia del pool de interferentes alteró la respuesta analítica del método en ausencia de tartrato. Sin embargo, al incorporar este agente enmascarante, las curvas de calibración obtenidas en ausencia y presencia de interferentes presentaron pendientes muy similares. La comparación estadística mediante la prueba F indicó homogeneidad de varianzas de ambas regresiones, mientras que la prueba t de Student confirmó que no existen diferencias significativas entre las pendientes (p > 0,05). Sin embargo, las diferencias en las ordenadas al origen si son estadísticamente significativas ($t_{calculado}$: 6,156; $t_{crítico}$: 4,303; α = 0,05), por lo que los interferentes estudiados provocan un efecto matriz no proporcional. Teniendo en cuenta esta interferencia, se deben realizar más estudios para resolver la concentración de níquel.

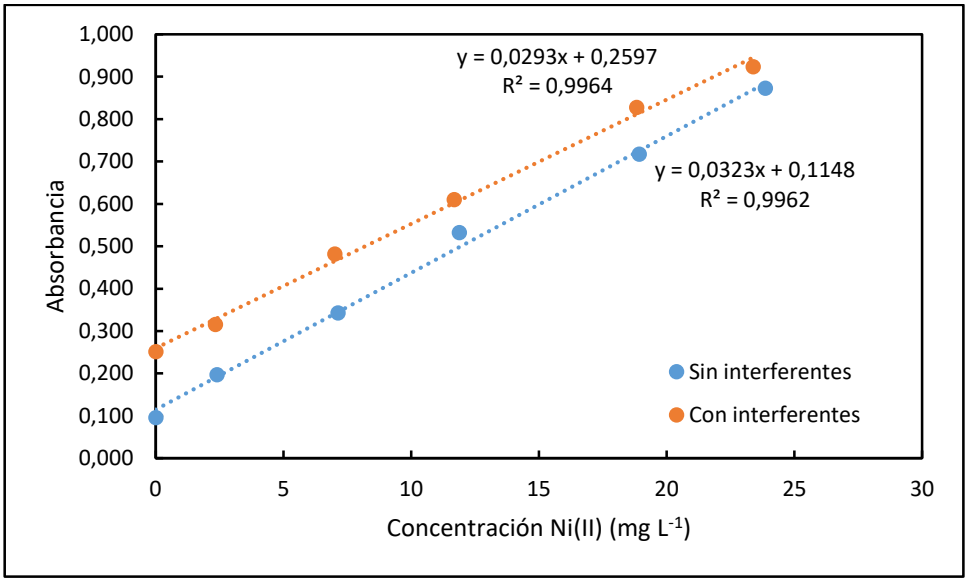


Figura 21. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 373 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante, en ausencia y presencia de la mezcla de interferentes, sin la adición de tartrato.

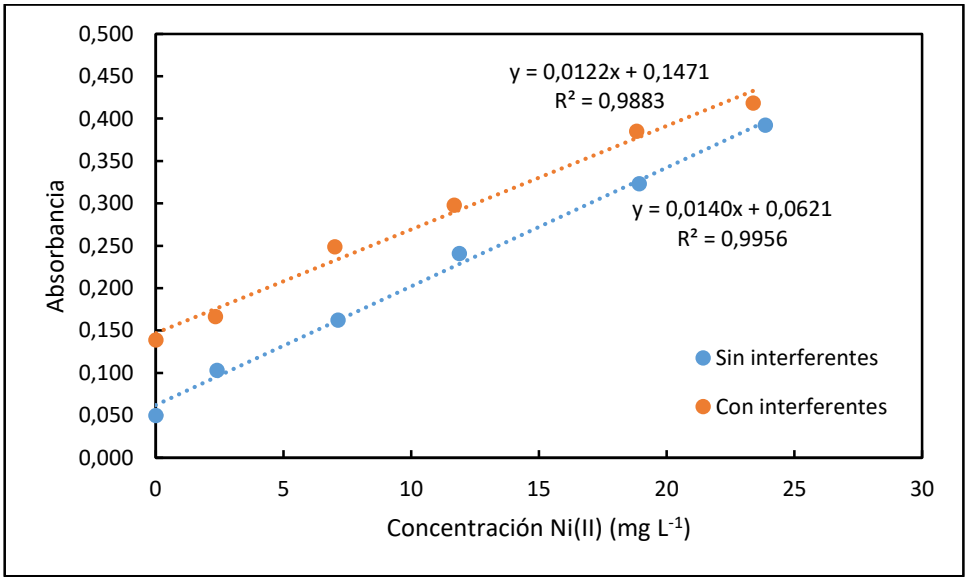


Figura 22. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 420 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante, en ausencia y presencia de la mezcla de interferentes, sin la adición de tartrato.

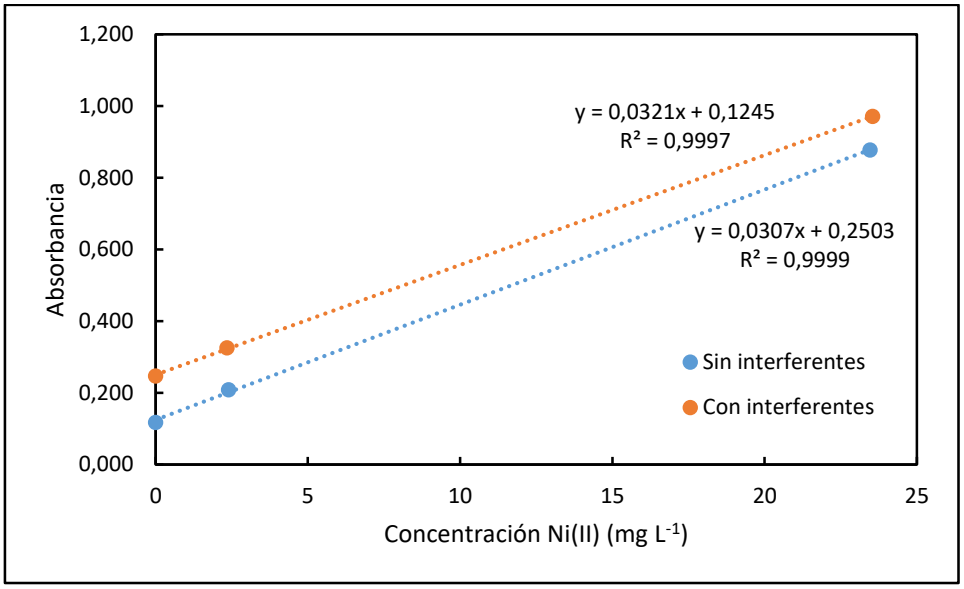


Figura 23. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 373 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante, en ausencia y presencia de la mezcla de interferentes, con la adición de tartrato.

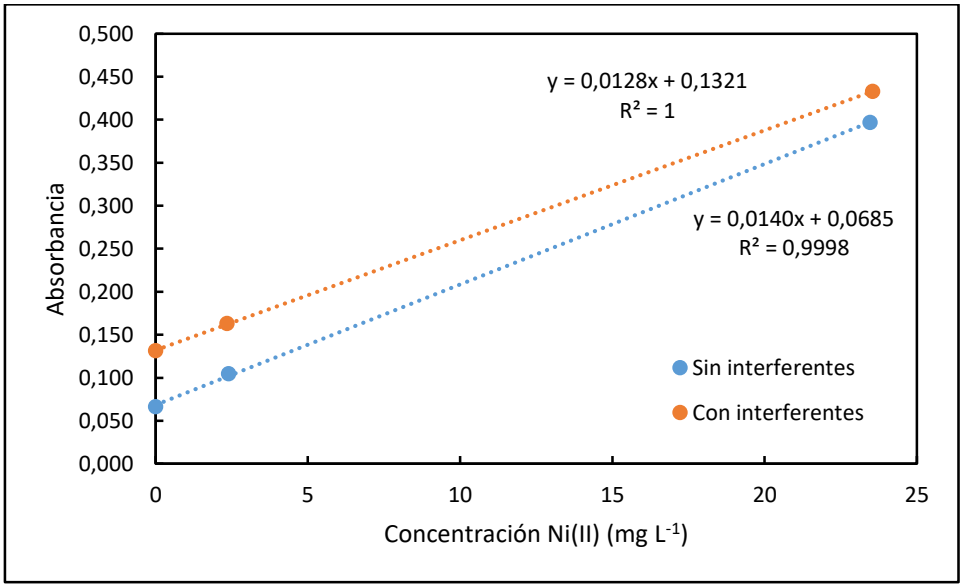


Figura 24. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) medida por espectrofotometría UV-Vis a 420 nm, utilizando el NADES CiTi como fase extractante, en ausencia y presencia de la mezcla de interferentes, con la adición de tartrato.

6. PERSPECTIVAS A FUTURO

Como perspectivas futuras, se propone continuar con la optimización del método desarrollado, evaluando el efecto de variables como la composición del NADES, el volumen de fase extractante, la concentración de los agentes complejantes y las condiciones de pH. Asimismo, se contempla ampliar el estudio a una mayor diversidad

de muestras reales de bebidas y explorar agentes enmascarantes alternativos para reforzar la selectividad frente a matrices complejas. Por otra parte, el desarrollo y optimización de una metodología completa para la determinación de aluminio representa una línea de trabajo de interés considerando el carácter preliminar de las pruebas actuales. Finalmente, se prevé completar el proceso de validación analítica (determinación de precisión, límite de detección, límite de cuantificación, entre otras) para consolidar el método como una herramienta de rutina y sustentable frente a las técnicas instrumentales convencionales.

7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se desarrolló una metodología basada en la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) utilizando solventes eutécticos profundos naturales hidrofóbicos (NADES) para la determinación de cobre y níquel en bebidas mediante espectrofotometría UV-Visible y análisis de imágenes digitales.

Los estudios preliminares permitieron seleccionar los NADES y las condiciones experimentales más adecuadas para la formación y extracción de los complejos metálicos. Asimismo, se confirmó que el pH constituye un parámetro crítico del método, siendo el pH 9 la condición que proporcionó los mejores rendimientos de extracción para ambos metales.

Las curvas de calibración presentaron un comportamiento lineal adecuado tanto por espectrofotometría UV-Vis como mediante el procesamiento de imágenes digitales, demostrando el potencial de esta última como una alternativa sencilla, rápida y económica para la cuantificación de los analitos.

El estudio de interferentes permitió evaluar la influencia de otros metales presentes en matrices reales. La incorporación de agentes enmascarantes, como el tartrato y el tiosulfato de sodio, redujo significativamente estas interferencias, mejorando la selectividad del método.

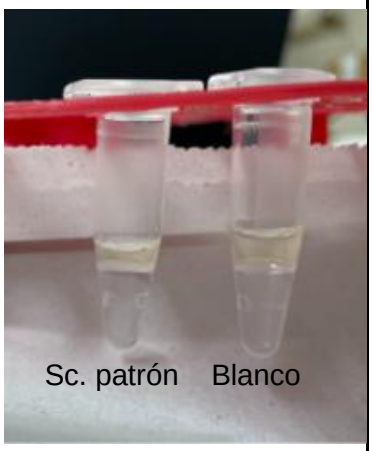
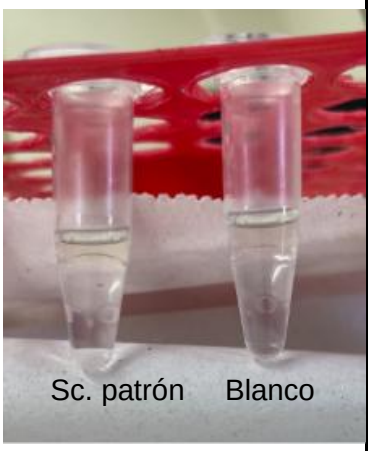
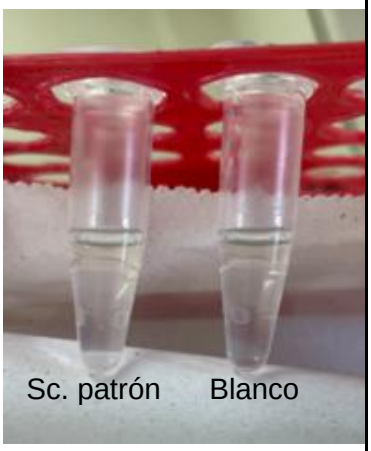
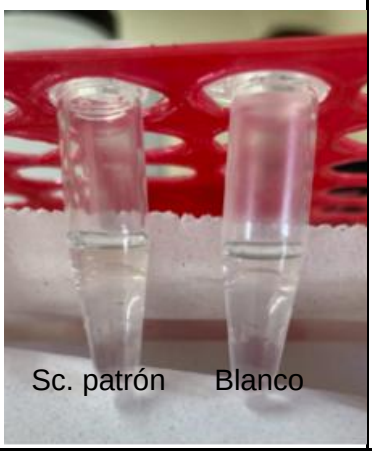
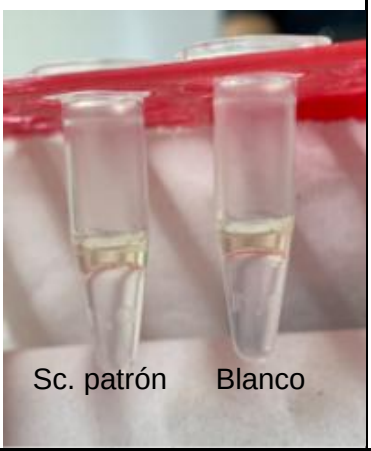
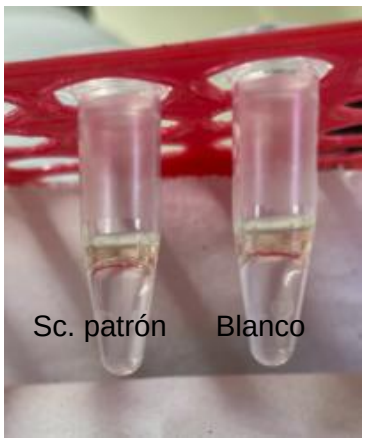
En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que el análisis de imágenes digitales combinado con la microextracción líquido-líquido dispersiva empleando NADES como extractante constituye una alternativa sencilla y de bajo costo para la determinación de cobre en matrices de bebidas. Aunque el método requiere estudios adicionales de validación y su aplicación a un mayor número de muestras reales, los resultados obtenidos representan una base sólida para continuar con su posterior desarrollo y extensión hacia otras matrices y otros analitos de interés.

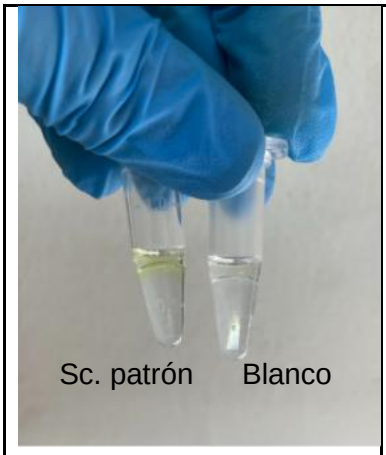
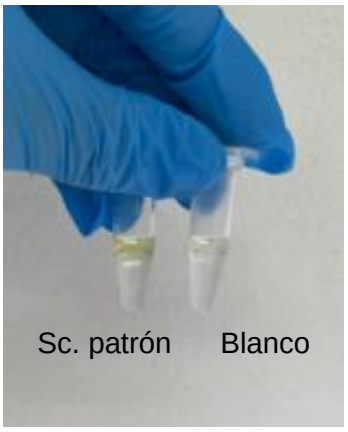
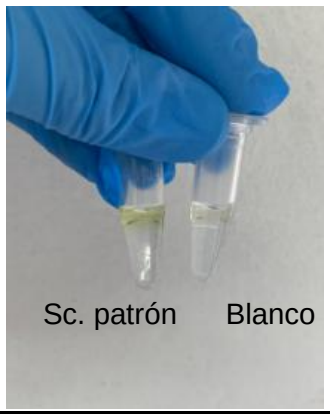
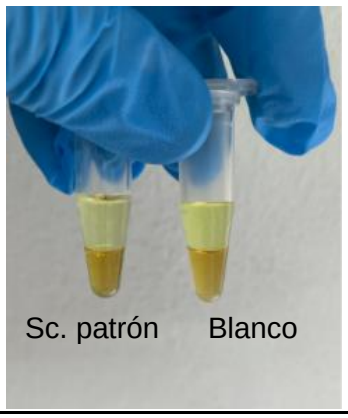
8. ANEXO

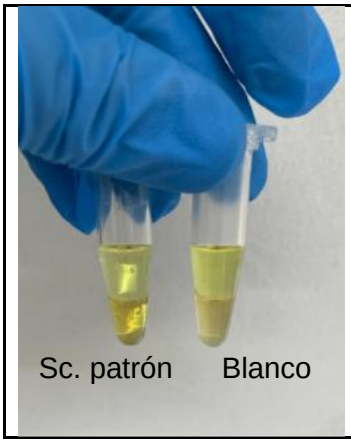
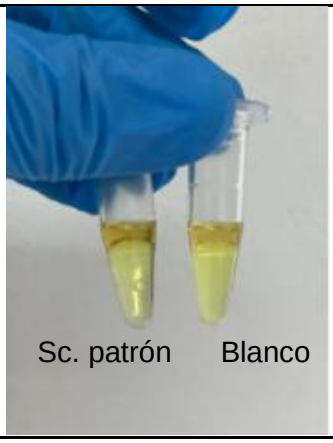
8.1 Estudios preliminares

8.1.1 Cobre

Tabla A1. Imágenes de los experimentos preliminares de extracción de Cu(II) realizados a diferentes pH y empleando distintos extractantes. En cada imagen el tubo de la izquierda contiene la solución patrón mientras que el tubo de la derecha contiene su respectivo blanco.

CiTi (pH 3)	CiMe (pH 3)	CiAl (pH 3)
		
CiBo (pH 3)	TiCe (pH 3)	DLTi (pH 3)
		
CiAl (pH 9)	CiMe (pH 9)	CiBo (pH 9)

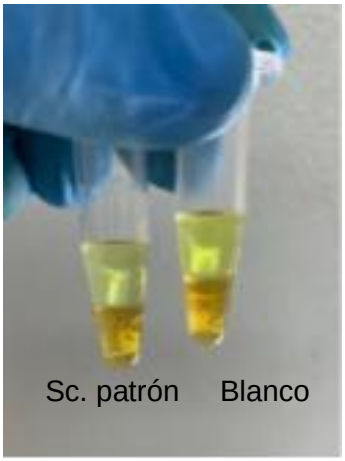
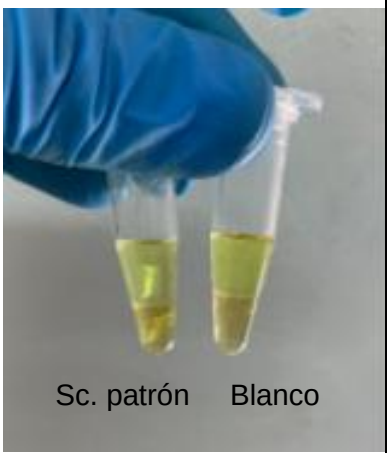
		
TiCe (pH 9)	DLTi (pH 9)	DLTiMe (pH
		
SaTi (pH 9)	TiBo (pH 9)	EuCu (pH 9)
		
EuAl (pH 9)	EuMe (pH 9)	

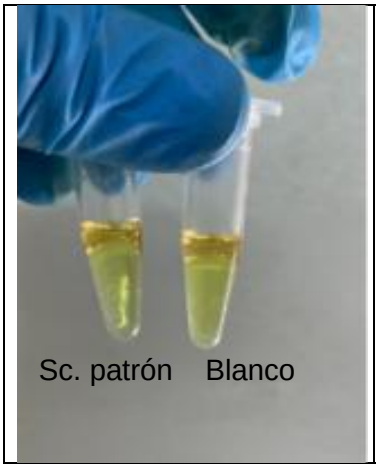
		

8.1.2 Níquel

Tabla A2. Imágenes de los experimentos preliminares de extracción de Ni(II) realizados a diferentes pH y empleando distintos extractantes. En cada imagen el tubo de la izquierda contiene la solución patrón mientras que el tubo de la derecha contiene su respectivo blanco.

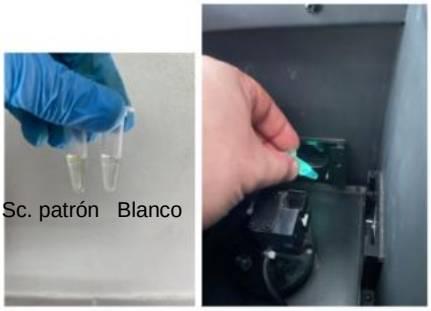
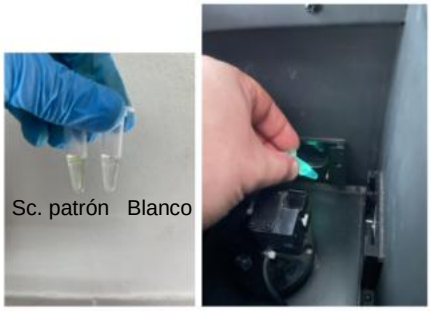
CiAl (pH 3)	CiBo (pH 3)	CiAl (pH 9)
CiMe (pH 9)	CiBo (pH 9)	TiCe (pH 9)

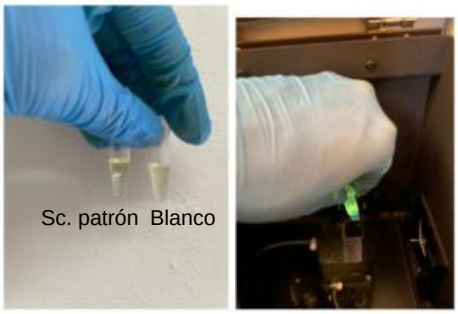
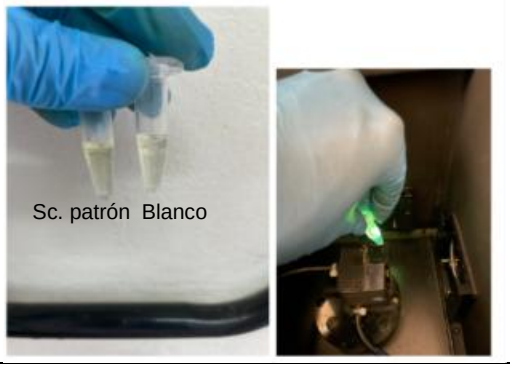
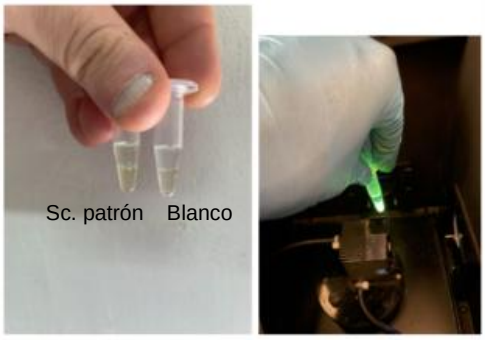
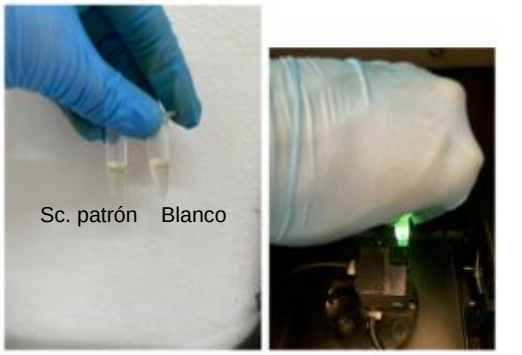
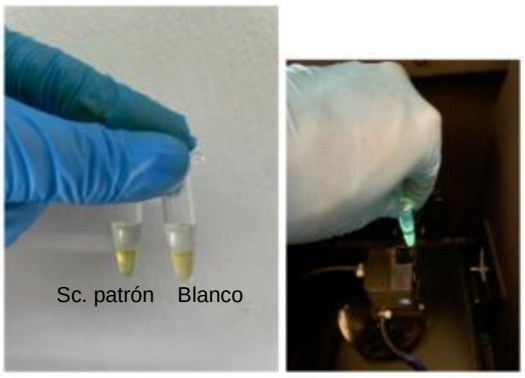
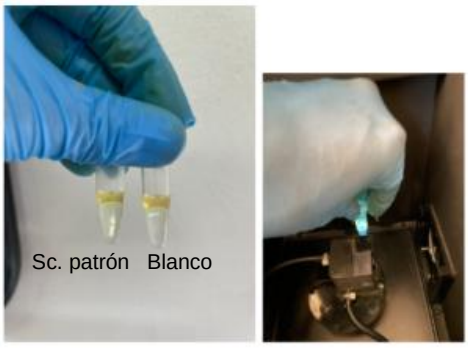
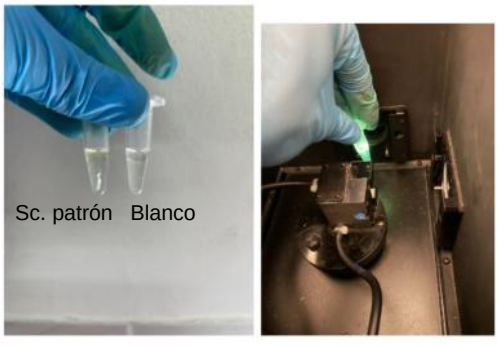
DLTi (pH 9)	DLTiMe (pH	SaTi (pH 9)
TiBo (pH 9)	EuCu (pH 9) 	EuAl (pH 9) 
EuMe (pH 9)		

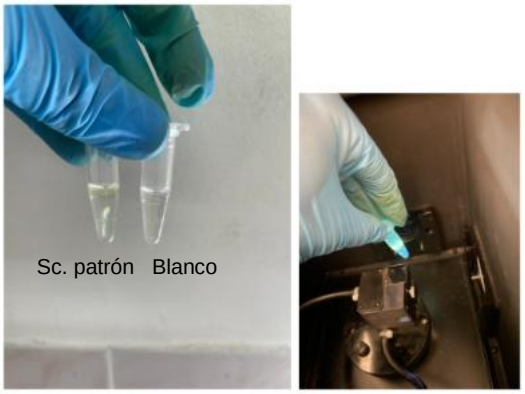
		

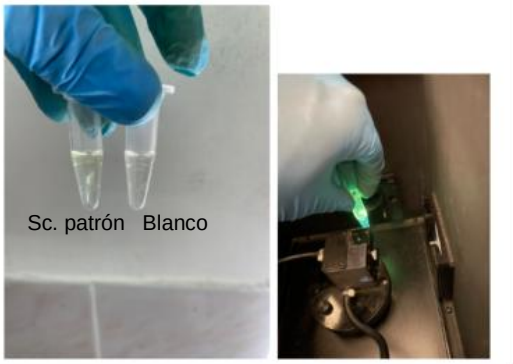
8.1.3 Aluminio

Tabla A3. Imágenes de los experimentos preliminares de extracción de Al(III) realizados a diferentes valores de pH y empleando distintos NADES. En cada imagen, el tubo de la izquierda corresponde a la solución patrón, mientras que el tubo de la derecha corresponde al blanco. Asimismo, se presentan imágenes obtenidas bajo irradiación con luz UV para evidenciar la emisión de fluorescencia del complejo formado.

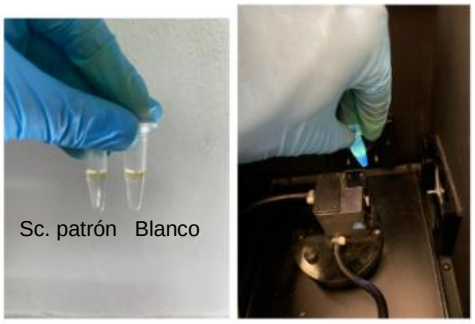
CiAl (pH 3) 	CiBo (pH 3) 
CiMe (pH 3) 	TiCe (pH 3)
DLTi (pH 3)	DLTiMe (pH 3)

	
SaTi (pH 3) 	TiBo (pH 3) 
EuCu (pH 3) 	EuAl (pH 3) 
EuMe (pH 3) 	CiAl (pH 9) 
CiMe (pH 9)	CiBo (pH 9)

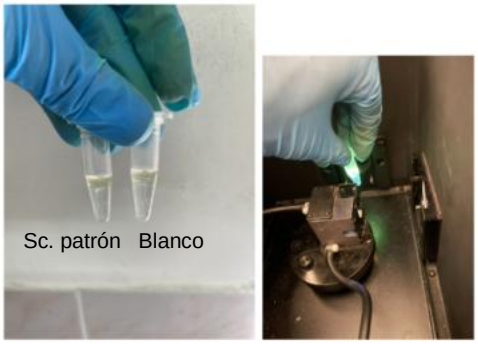




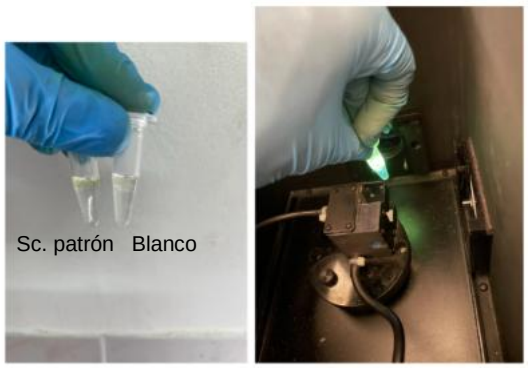
TiCe (pH 9)



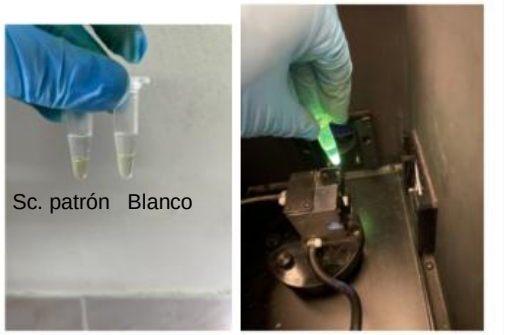
DLTi (pH 9)



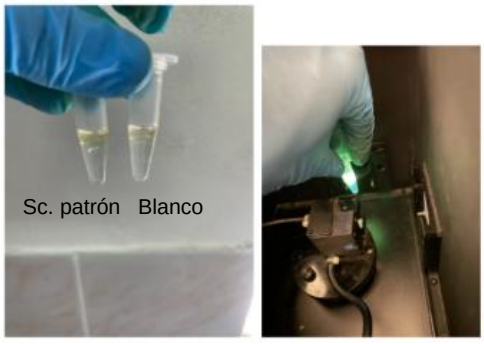
DLTiMe (pH



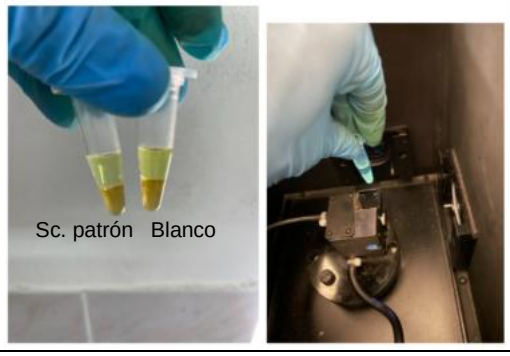
SaTi (pH 9)



TiBo (pH 9)

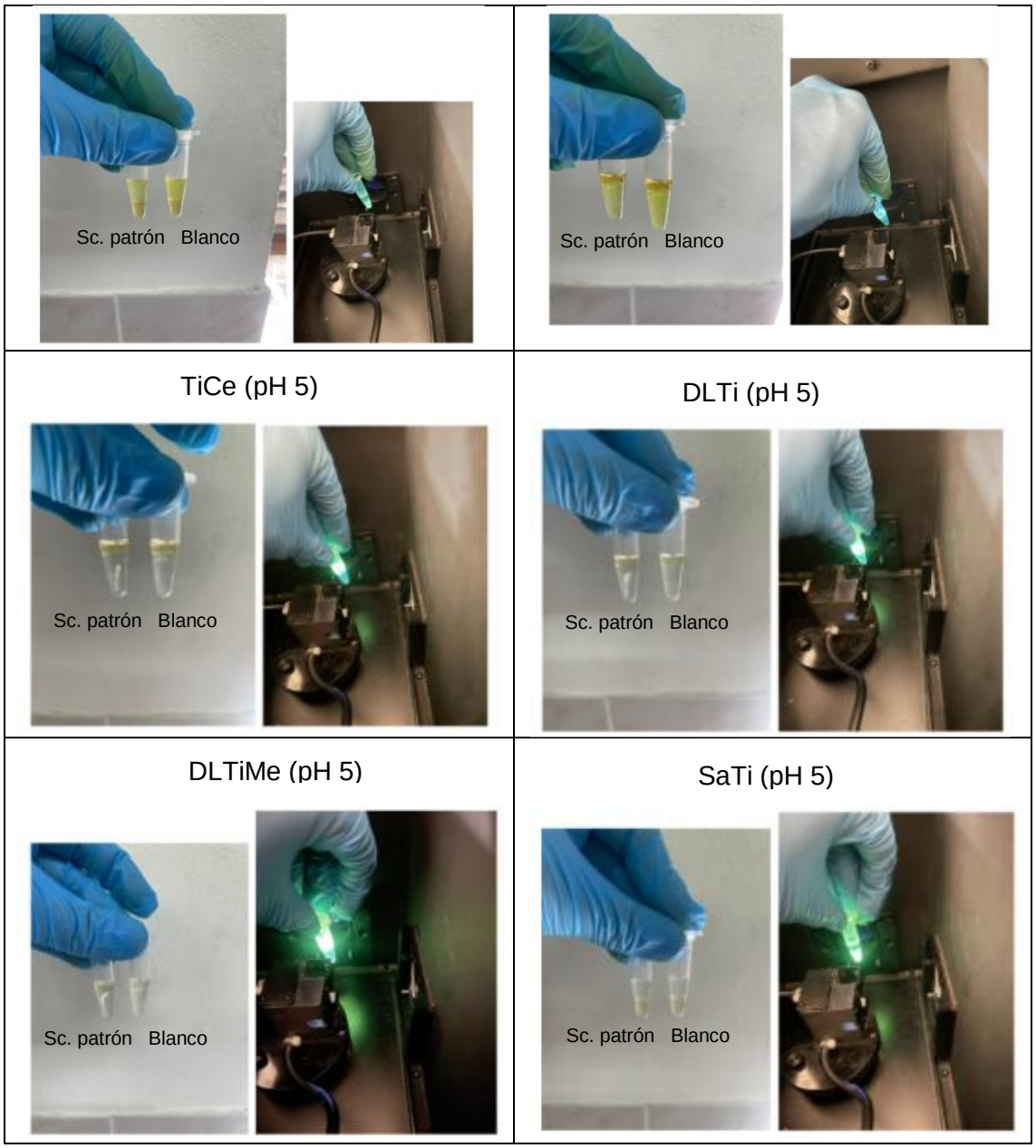


EuCu (pH 9)



EuAl (pH 9)

EuMe (pH 9)



8.2 Calibración

8.2.1 Curva de calibrado para el Cobre (Cu)

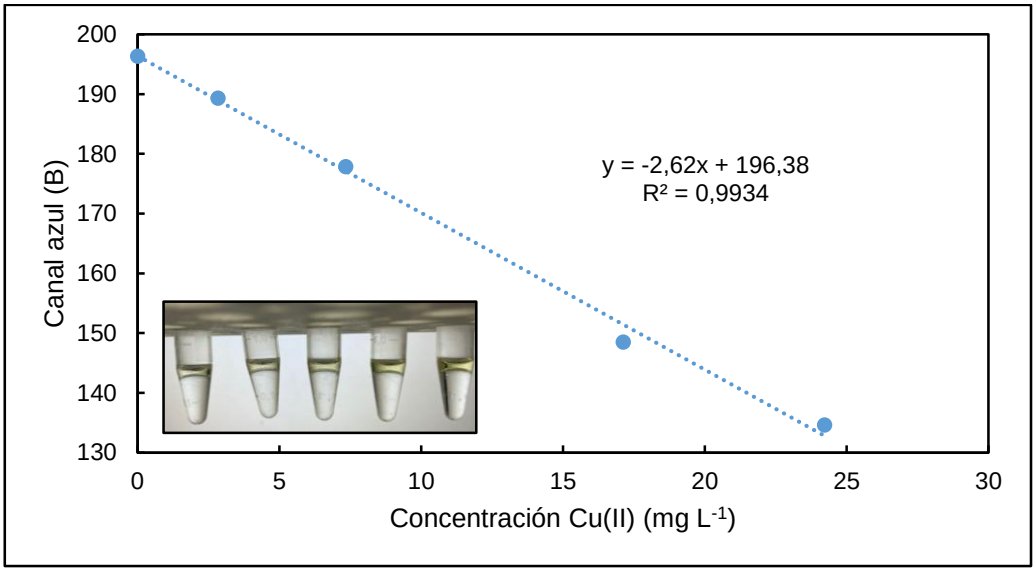


Figura A1. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES TiCe como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

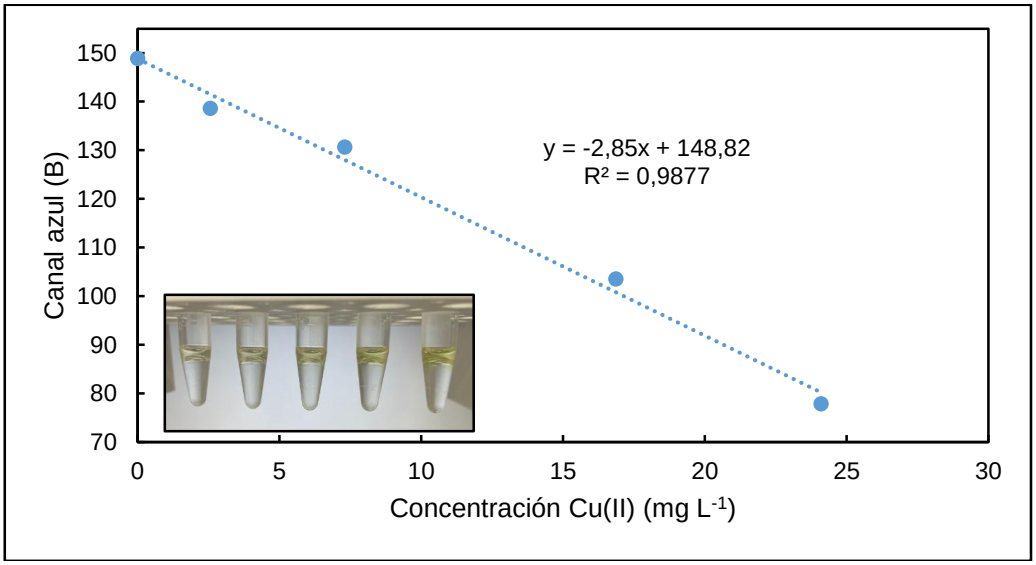


Figura A2. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES DLTiMe como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

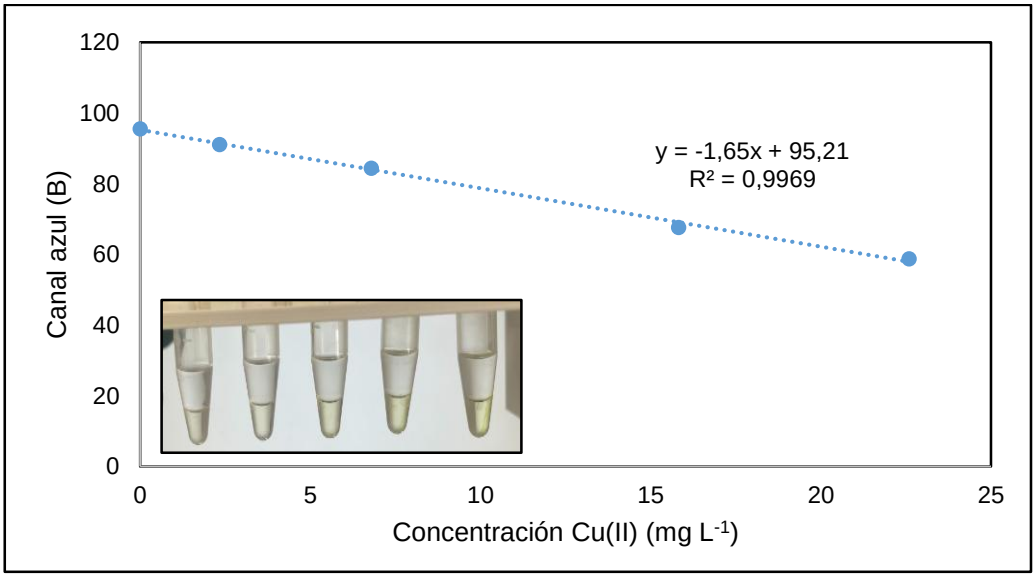


Figura A3. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES SaTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

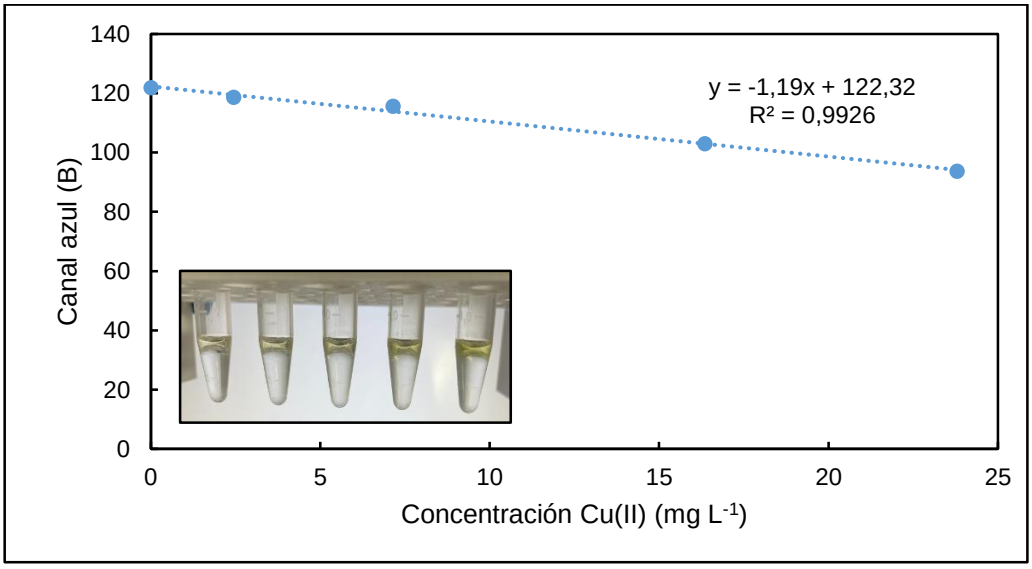


Figura A4. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES DLTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

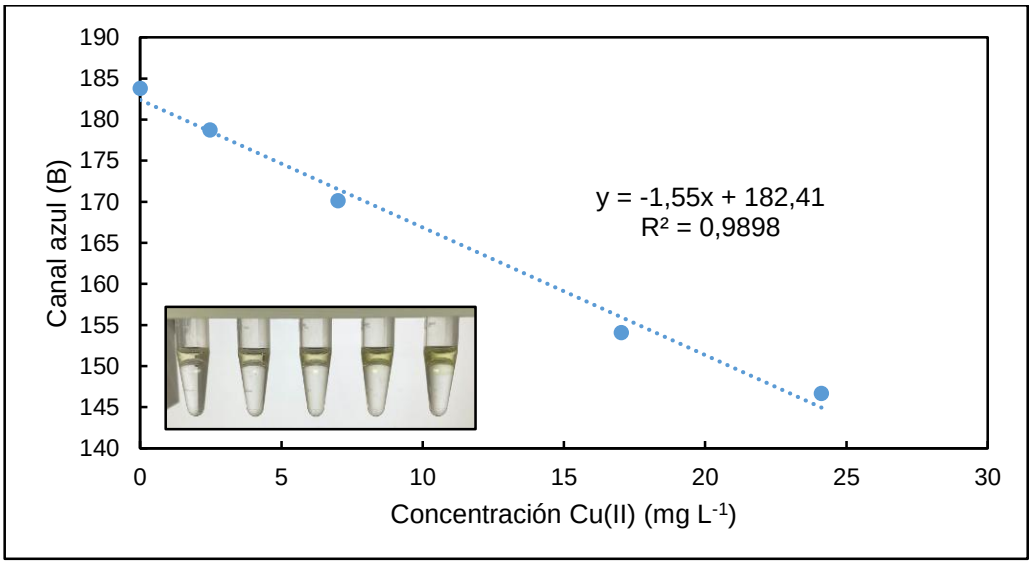


Figura A5. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES GeTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

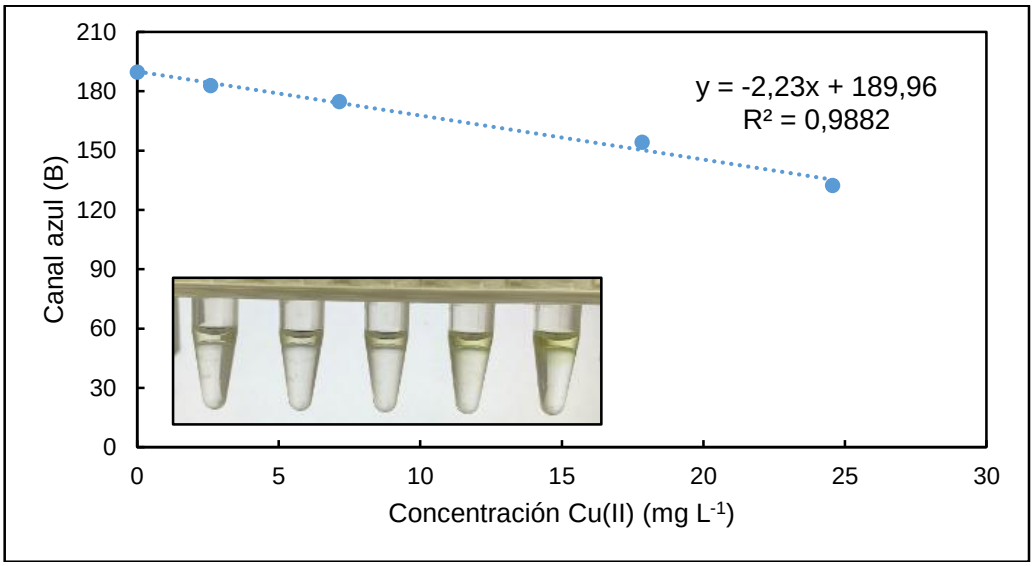


Figura A6. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES GeMe como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

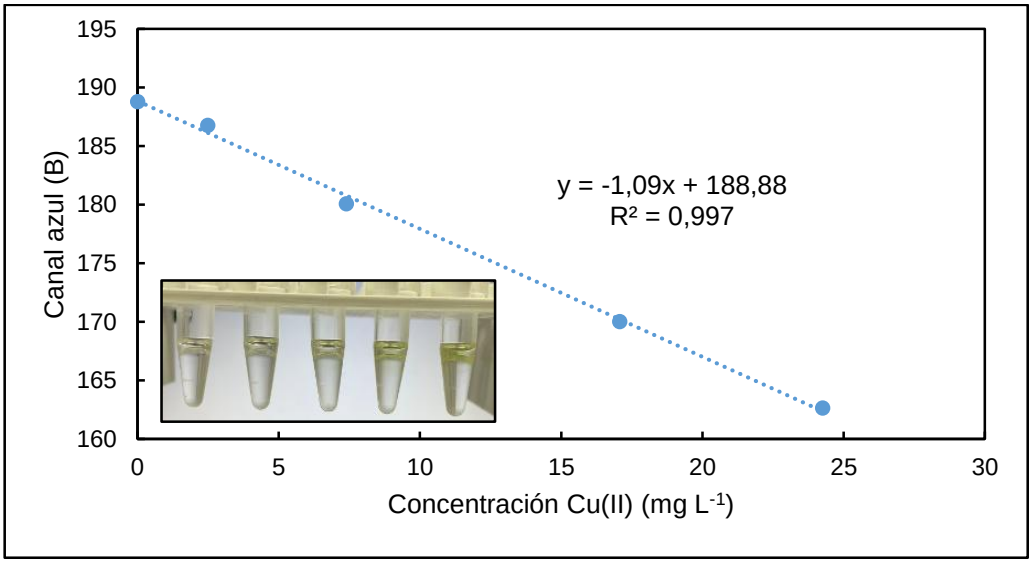


Figura A7. Curva de calibración para la determinación de Cu(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES GeAl como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

8.2.2 Curva de calibrado para el Níquel (Ni)

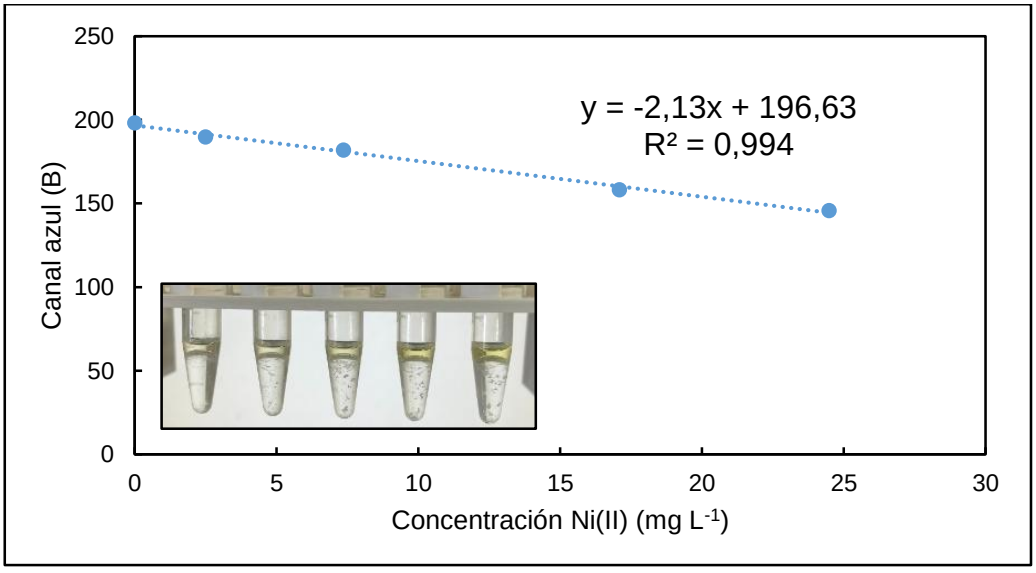


Figura A8. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES TiCe como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

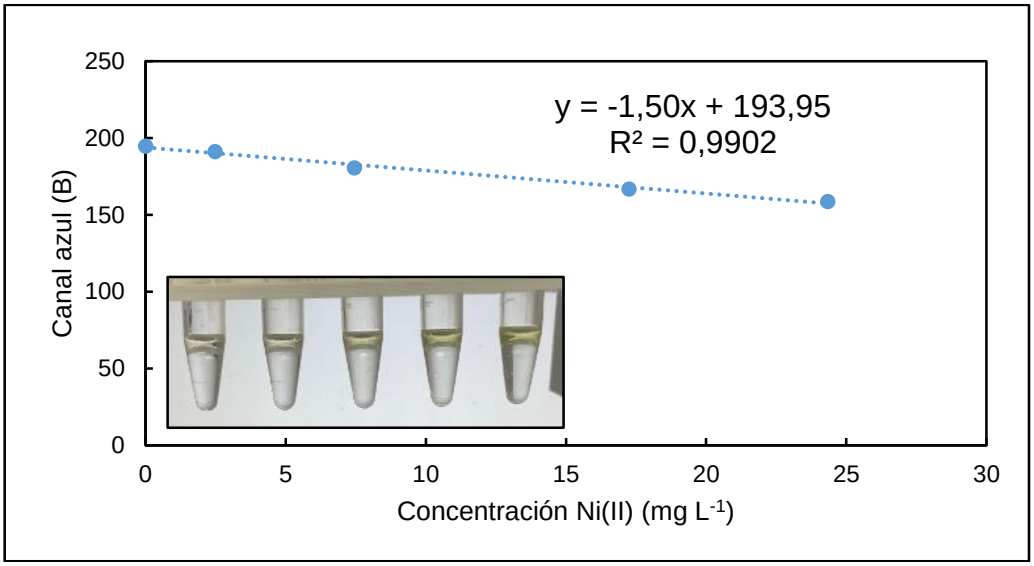


Figura A9. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES DLTiMe como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

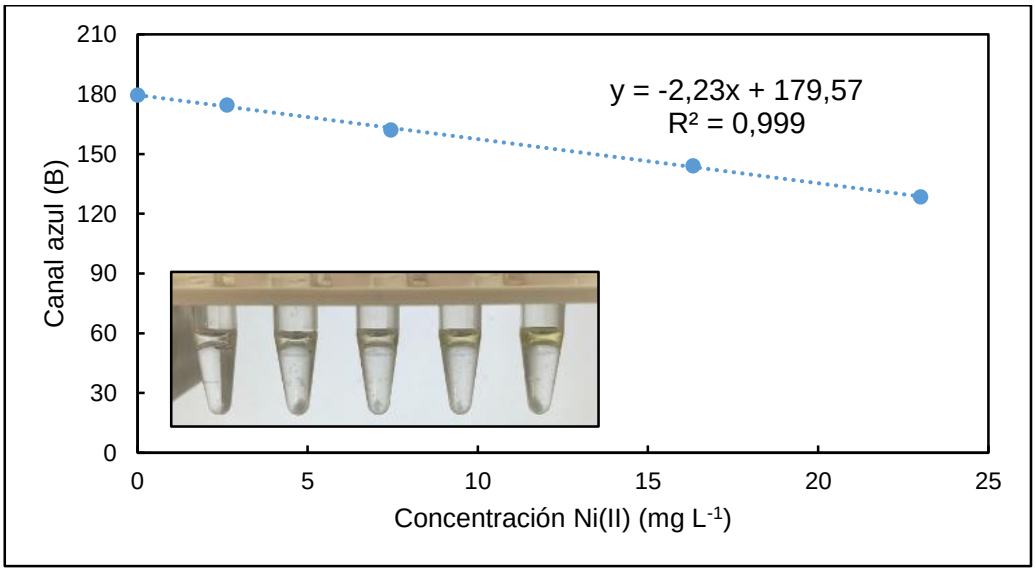


Figura A10. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES DLTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

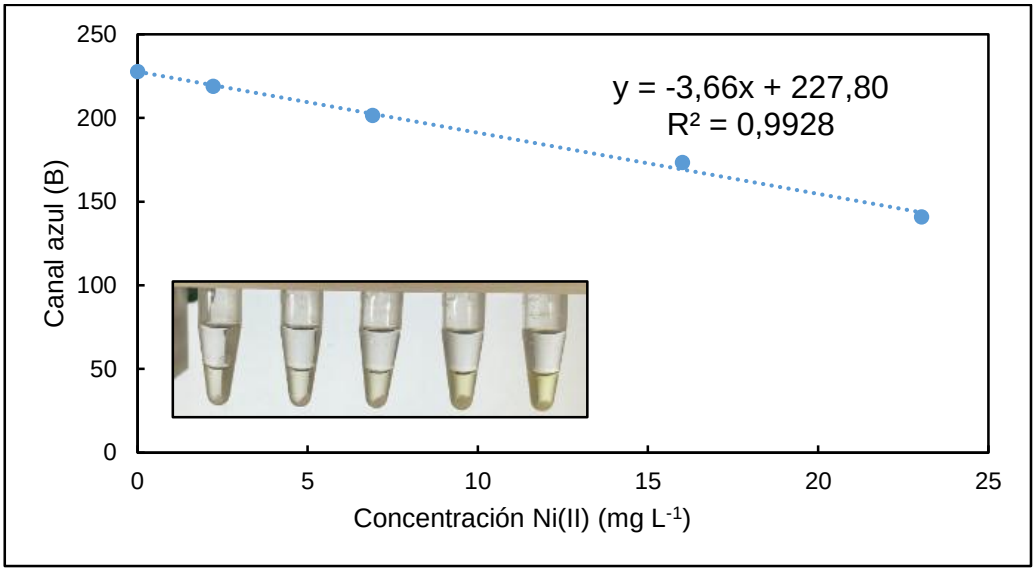


Figura A11. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES SaTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

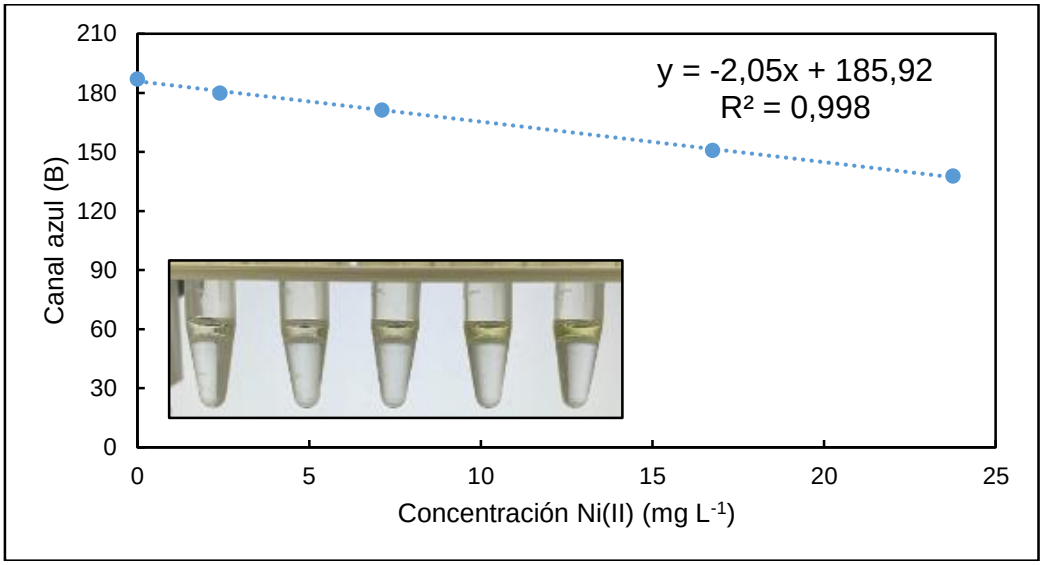


Figura A12. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES GeTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

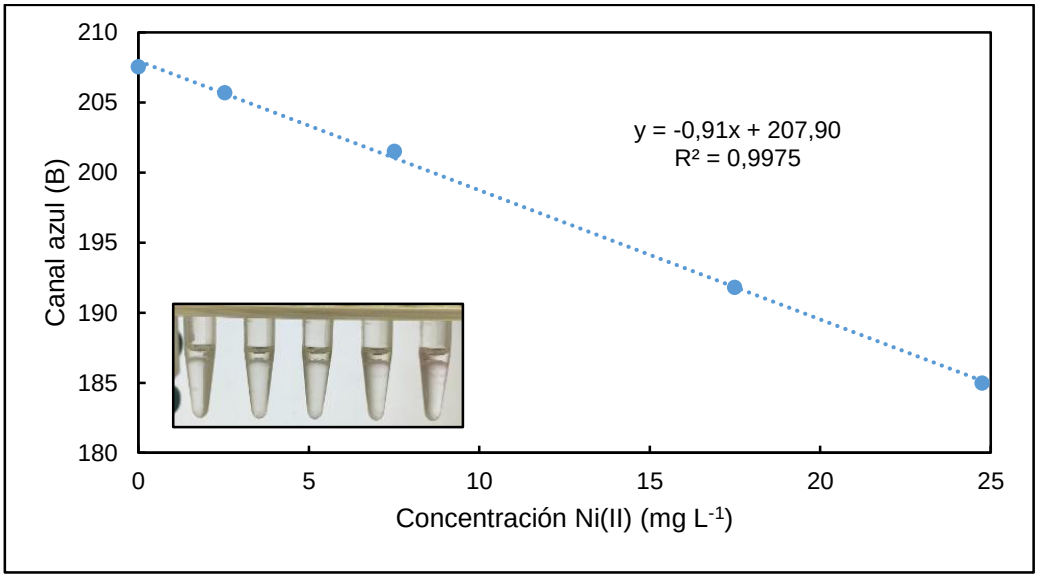


Figura A13. Curva de calibración para la determinación de Ni(II) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES GeMe como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

8.2.3 Curva de calibrado para el Aluminio (Al)

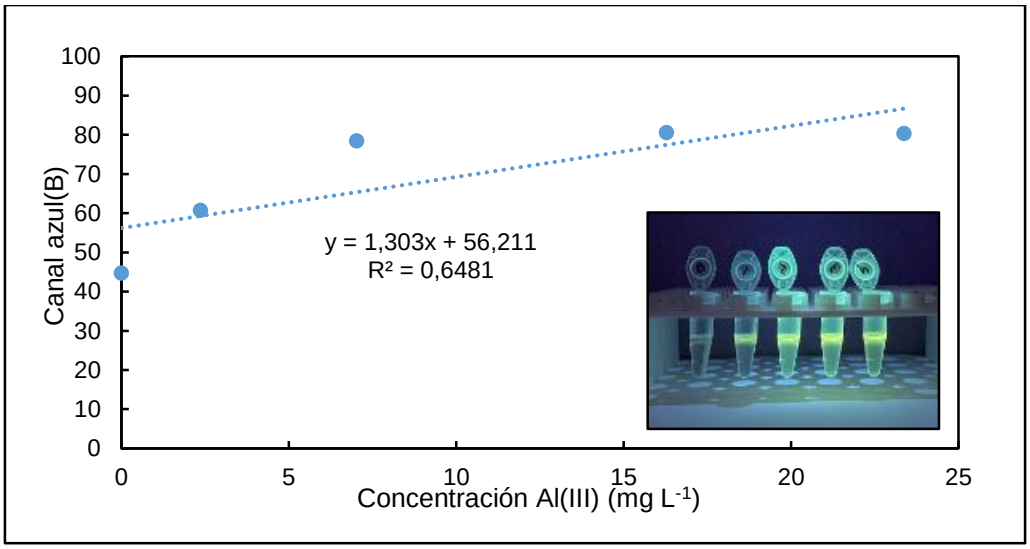


Figura A14. Curva de calibración para la determinación de Al(III) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES DLTi como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

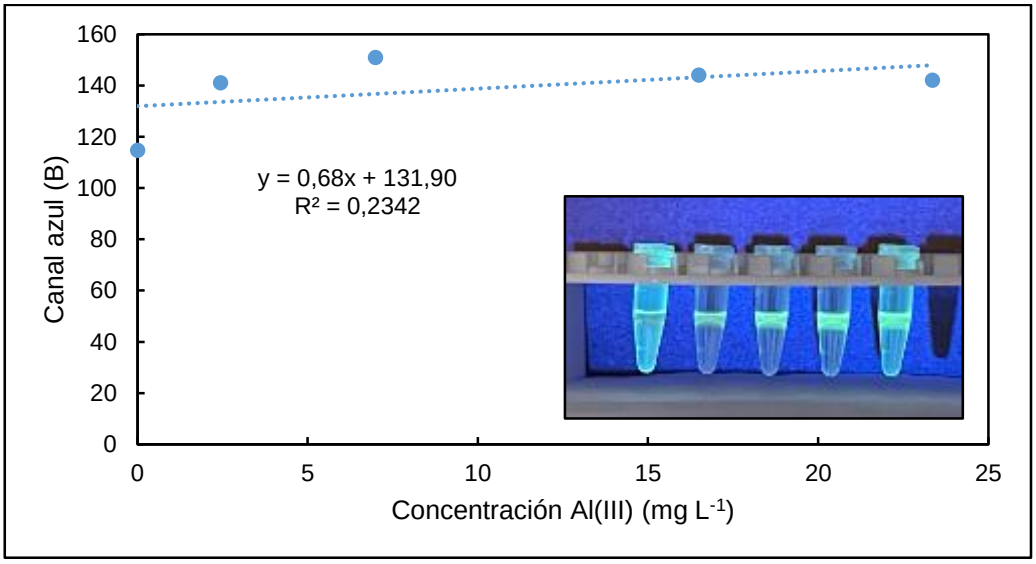


Figura A15. Curva de calibración para la determinación de Al(III) mediante el procesamiento de imágenes digitales en el canal azul (B), utilizando el NADES DLTiMe como fase extractante. Inset: fotografía de las soluciones patrón correspondientes a la curva de calibración.

9. BIBLIOGRAFÍA

[1] C. A. Commission, «Codex Alimentarius – International Food Standards,» [En línea]. [Último acceso: 24/08/2026].

[2] J. Briffa, «Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects,» *Heliyon,* 2020.

[3] M. Wołowiec, «Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water,» *Minerals,* 2019.

[4] Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT), «Código Alimentario Argentino. Capitulo XII BEBIDAS HÍDRICAS, AGUA Y AGUA GASIFICADA,» 2023. [En línea].

[5] H. T. a. H. B. Thorsten Stahl, «Aluminium content of selected foods and food products,» *Environmental Sciences Europe,* 2011.

[6] R. H. Elattar, «Applications of metal complexes in analytical chemistry: A review article,» *Coordination Chemistry Reviews,* nº DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215568, 2024.

[7] W.-C. T. O. L. Coby J. Clarke, «Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes,» *Chemical Reviews,* 2018.

[8] Á. P. G. F. N.-V. Luque-Uría, Natural Deep Eutectic Solvents as a Green Alternative for Extracting Contaminants from Food Samples, 2025.

[9] 1. S. S. S. K. A. L. C. S. Magdalena Pätzold, «Deep Eutectic Solvents as Efficient Solvents,» *Trends in Biotechnology,* 2019.

[10] A. P. L. N. V. A. A. B. Andrey Shishov, «Deep eutectic solvents are not only effective extractants,» nº DOI: https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115956.

[11] A. P. A. a. K. S. R. Emma L. Smith, «Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications,» *Chemical Reviews,* 2019.

[12] M. J. L. F. M. F. S. C. D. F. J. G. Anabela S. Lorenzetti, «Water behavior study for tailoring fructose-citric acid based natural deep eutectic solvent properties towards antibiotics solubilization,» *Journal of Molecular Liquids,* 2022.

[13] P. Suthar, «Deep eutectic solvents (DES): An update on the applications in food sectors,» *Journal of Agriculture and Food Research,* 2023.

[14] J. B. M. E. F. J. G. María de los Angeles Fernandez, «Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments,» *Analytica Chimica Acta,* 2018.

[15] P. Z. Q. L. H. X. X. Zhang, «Recent Advances in the Catalytic Conversion of Biomass to Furfural in Deep Eutectic Solvents,» 2022.

[16] A. K. Taru Negi, «Deep eutectic solvents: Preparation, properties, and food applications,» *Helyon,* 2024.

[17] T. M. H. N. N. S. D. M. N. D. Moema, «Method Development and Optimization of Liquid-Liquid Microextraction Based on the Decomposition of Deep Eutectic Solvent for the Determination of Chromium (VI) in Spinach: Assessment of the Greenness Profile Using Eco-scale, AGREE, and AGREEprep,» *Food Analytical Methods,* 2024.

[18] J. R. M. A. A. L. V. A. C. Laura Ripoll, «Natural deep eutectic solvent-based microextraction for mercury speciation in water samples,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 2023.

[19] R. E. W. Rafael C. Gonzalez, Digital Image Processing, Fourth edition, Global Edition.