

REMOCIÓN DE METALES USANDO LÍQUIDOS IÓNICOS

**Síntesis, Caracterización y Evaluación de un Composito Basado en el Líquido Iónico  
[BMIM][BF<sub>4</sub>] Inmovilizado en Espumas de Poliuretano Para la Extracción de Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y  
Fe<sup>3+</sup> Presentes en Soluciones Acuosas**

**Liliana Andrea Pacheco Miranda**

**Trabajo de Grado para Optar el Título de Química**

**Directora**

**Luz Ángela Carreño Díaz, Química**

**Química, Esp. Química Analítica, M, Sc. Química, Ph. D en Química.**

**Co-Directora**

**Marisol Fernández Rojas**

**Química, M. Sc. Ing. Tec. de Materiales.**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ciencias**

**Escuela de Química**

**Bucaramanga**

**2017**

**Dedicatoria**

*A Dios, por su inagotable amor y bondad, por cumplir los deseos de mi corazón*

*A mis padres, Edinson y Liliana por no rendirse y darme siempre lo mejor*

*A mis hermanas, Keyla y María José por ser mis compañeras de viaje*

*A mis abuelos, por todos sus cuidados y ternura*

### **Agradecimientos**

A la profesora Luz Ángela Carreño por su apoyo, orientación y colaboración a lo largo de este proyecto

A mi codirectora Marisol Fernández Rojas por toda su paciencia para enseñarme y guiarme en cada paso

A mis compañeras de laboratorio por su amistad y compañía

A Lucía y Lyda por todos sus consejos y cariño

Y a todos los que de alguna forma aportaron en la realización de este trabajo

**Tabla de contenido**

Introducción .....	15
1. Objetivos.....	18
2. Planteamiento del problema.....	19
3. Justificación .....	21
4. Marco teórico.....	23
4.1 Metales pesados.....	23
4.1.1 Zinc.....	24
4.1.2 Cadmio.....	24
4.1.3 Hierro. ....	25
4.2 Líquidos iónicos .....	26
4.2.1 Propiedades de los líquidos iónicos.....	27
4.2.2 Líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3 metilimidazolio [BMIM][BF <sub>4</sub> ].....	27
4.3 Aceite de Ricino, castor oil (CO).....	28
4.4 Compositos.....	29
4.4.1 Poliuretano.....	29
4.4.2 Espuma de PU.....	30
4.5 Caracterización del composito y monitoreo del proceso de extracción. ....	31
5. Estado del arte .....	32
6. Parte experimental .....	36
6.3 Síntesis y caracterización de compositos de poliuretano en forma de membrana .....	36
6.3.1 Modificación del poliol por medio de una reacción de Transesterificación.....	36
6.3.2 Determinación del índice de acidez y grupos OH del poliol modificado. ....	37
6.3.3 Síntesis de poliuretano (PU). ....	37
6.3.4 Síntesis de compositos a partir de PU y el líquido iónico [BMIM][BF <sub>4</sub> ].....	37
6.4 Síntesis y caracterización de compositos de PU en forma de espumas.....	38
6.4.1 Síntesis de espumas de PU.....	39

6.4.2 Síntesis de compositos a partir de espumas de PU y el líquido iónico [BMIM][BF <sub>4</sub> ].	40
6.4.3 Caracterización estructural, morfológica y térmica de la espuma de PU y sus compositos.	41
6.5 Estudio del proceso de remoción en muestras modelo	42
6.5.1 Preparación de las muestras modelo de agua.	42
6.5.2 Ensayos de remoción en las muestras modelo.	43
6.5.3 Monitoreo de la capacidad de extracción del material sintetizado.	44
6.5.4 Pruebas de saturación del material.	46
6.5.5 Ensayos de reúso del material.	46
6.6 Remoción de metales en una muestra de agua real	47
6.6.1 Concentración de la muestra por evaporación del solvente.	48
6.6.2 Enriquecimiento de la muestra.	48
7. Discusión de resultados	49
7.1 Síntesis y caracterización estructural de los compositos de poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino transesterificado	49
7.2 Caracterización de los compositos de poliuretano en forma de espuma	58
7.3 Evaluación del proceso de remoción sobre las muestras modelo	65
7.3.1 Estudio de la capacidad de remoción de los compositos sintetizados en muestras de agua modelo.	65
7.3.2 Regeneración del material y pruebas de saturación.	70
7.4 Análisis de las pruebas de remoción en muestra real	73
7.4.1 Pruebas de remoción sobre la muestra concentrada por evaporación.	73
7.4.2 Análisis del proceso de extracción sobre la muestra enriquecida.	74
8. Conclusiones	76
9. Recomendaciones	77
Referencias	78
Apéndices	90

**Lista de figuras**

<b>Figura 1.</b> Estructura del líquido iónico [BMIM][BF <sub>4</sub> ]	27
<b>Figura 2.</b> Estructura del aceite de ricino	29
<b>Figura 3.</b> Esquema de reacción para la síntesis de poliuretano a partir de aceite de castor y diisocianato de difenilmetano (MDI)(Wang et al., 2015)	30
<b>Figura 4.</b> Principio de funcionamiento del S2 PICOFOX basado en TXRF	32
<b>Figura 5.</b> Montaje para la reacción de transesterificación del aceite de ricino	36
<b>Figura 6.</b> Compositos obtenidos por el método In Situ con a)4% y b) 10% de líquido iónico	38
<b>Figura 7.</b> Espumas de PU sintetizadas en relación a) 1:1.9, (b) 1:1.6 y (c) 1:1.3	40
<b>Figura 8.</b> Composito con 40% del líquido iónico [BMIM][BF <sub>4</sub> ]	41
<b>Figura 9.</b> Montaje empleado en el proceso de extracción de los iones metálicos	44
<b>Figura 10.</b> Espectrómetro de fluorescencia de rayos X “S2 PICOFOX”	46
<b>Figura 11.</b> (a) Toma de la muestra real en el río Vetas y (b) proceso de filtración en el laboratorio	48
<b>Figura 12.</b> Esquema de la transesterificación del aceite de ricino con trietanolamina(Dave & Patel, 2017)	50
<b>Figura 13.</b> Espectro de masas del aceite de ricino luego de la reacción de transesterificación	51

- Figura 14.** Espectro IR del aceite de ricino transesterificado (TCO) comparado con el de sus precursores .....53
- Figura 15.** Espectro IR del poliuretano sintetizado comparado con el TCO .....55
- Figura 16.** Espectro IR del composito con 10% de LI comparado con sus precursores.....57
- Figura 17.** Espectro IR del composito con 50% de LI comparado con sus precursores.....60
- Figura 18.** Imágenes FESEM de (a) la espuma blanco, (b) C-10, (c) C-20, (d) C-30, (e) C-40 y (f) C-50 .....63
- Figura 19.** Espectro IR del agua de arrastre comparado con el composito después de la interacción .....65

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> <i>Propiedades fisicoquímicas del Zn</i> .....	24
<b>Tabla 2.</b> <i>Propiedades fisicoquímicas del Cd</i> .....	25
<b>Tabla 3.</b> <i>Propiedades fisicoquímicas del Fe</i> .....	26
<b>Tabla 4.</b> <i>Propiedades fisicoquímicas del [BMIM][BF<sub>4</sub>]</i> .....	28
<b>Tabla 5.</b> <i>Síntesis de espumas de poliuretano: cantidades empleadas de reactivos en cada relación estequiométrica</i> .....	39
<b>Tabla 6.</b> <i>Índice de acidez y de hidroxilo para el CO y el TCO</i> .....	54
<b>Tabla 7.</b> <i>Nomenclatura empleada para la identificación de la espuma de PU y los compositos</i> .....	58
<b>Tabla 8.</b> <i>Etapas de degradación térmica de los compositos</i> .....	61
<b>Tabla 9.</b> <i>Temperatura de transición vítrea de la espuma de PU y sus compositos</i> .....	62
<b>Tabla 10.</b> <i>Porcentajes de LI perdido luego de cada ciclo de interacción con el agua</i> .....	64
<b>Tabla 11.</b> <i>Capacidad de remoción de los compositos sintetizados con diferentes proporciones de LI</i> .....	66
<b>Tabla 12.</b> <i>Efecto de la concentración del metal en solución sobre la capacidad de extracción de los iones metálicos</i> .....	68

<b>Tabla 13.</b> <i>Efecto del pH de la solución sobre la capacidad de remoción</i> .....	70
<b>Tabla 14.</b> <i>Concentración de metales luego del proceso de regeneración</i> .....	71
<b>Tabla 15.</b> <i>Capacidad de remoción de las espumas luego de varios ciclos de uso</i> .....	72
<b>Tabla 16.</b> <i>Capacidad de extracción del composito en una muestra de agua de río concentrada</i> .....	74
<b>Tabla 17.</b> <i>Capacidades de extracción por el método de enriquecimiento</i> .....	75

### Glosario

**LI:** Líquido iónico

**[BMIM][BF<sub>4</sub>]:** Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio

**HDI:** Diisocianato de hexametileno

**VOC:** Compuestos orgánicos volátiles

**RTILs:** Líquidos iónicos a temperatura ambiente

**CO:** Aceite de castor o aceite de ricino

**PU:** Poliuretano

**MDI:** Diisocianato de difenilmetano

**FTIR:** Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

**TXRF:** Fluorescencia de rayos X POR reflexión total

**TSILs:** Líquidos iónicos de tarea específica

**PVC:** Policloruro de vinilo

**TCO:** Aceite de ricino transesterificado.

**DBTDL:** Dilaurato de dibutil estaño

**MEK:** Metiletilcetona

**FESEM:** Microscopia Electrónica de Barrido de emisión de campo

**TGA:** Análisis termogravimétrico

**DSC:** Calorimetría Diferencial de Barrido

**IDEAM:** Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales

**Tg:** Temperatura de transición vítrea

### Resumen

**TITULO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN COMPOSITO BASADO EN EL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM][BF<sub>4</sub>] INMOVILIZADO EN ESPUMAS DE POLIURETANO PARA LA EXTRACCIÓN DE Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> Y Fe<sup>3+</sup> DE SOLUCIONES ACUOSAS.\***

**AUTOR: LILIANA ANDREA PACHECO MIRANDA\*\***

**Palabras clave:** Aceite de ricino, poliuretano, líquidos iónicos, remoción de metales.

El dramático aumento en la contaminación de las fuentes hídricas debido a la emisión de contaminantes altamente tóxicos como es el caso de los metales pesados, ha despertado un gran interés en la búsqueda de nuevos materiales que permitan su extracción. Dentro de estas opciones se encuentran los líquidos iónicos, los cuales ya han sido estudiados en remoción mostrando altos porcentajes de rendimiento; sin embargo, su elevado costo y su estado líquido reducen las posibilidades de aplicarlos a nivel industrial. Con el objetivo de aportar soluciones a esta gran problemática y disminuir el costo ligado al tratamiento de aguas residuales con estos nuevos solventes, se desarrolló un sistema matriz-LI, en el cual se inmovilizó el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] en proporciones entre 10 y 50% sobre una espuma de poliuretano. Esta espuma fue sintetizada a partir de aceite de castor transesterificado con trietanolamina y usando DBTDL como catalizador, aceite de silicona como surfactante y agua como agente espumante. La caracterización estructural de los compositos se realizó por espectroscopia infrarroja, por medio de DSC y TGA se realizó la caracterización térmica y a través de SEM se determinó la estructura morfológica. La buena resistencia mecánica de los materiales permitió su aplicación en la extracción de los iones metálicos Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup> con capacidades de remoción de 30.2, 93.3 y 201.3 mg/g respectivamente. Las muestras fueron analizadas por medio de absorción atómica y fluorescencia de rayos de reflexión total.

---

\* Trabajo de grado para optar el título de Química.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz.  
Codirectora: Marisol Fernández Rojas.

**Abstract**

**TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF A COMPOSITE BASED ON IL [BMIM][BF<sub>4</sub>] IMMOBILIZED ON POLYURETHANE FOAMS FOR EXTRACTION OF Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> AND Fe<sup>3+</sup> FROM AQUEOUS SOLUTIONS.\***

**AUTHOR: LILIANA ANDREA PACHECO MIRANDA\*\***

**Key words:** Castor oil, polyurethane, ionic liquids, metal removal.

The dramatic increase in pollution of water sources due to the emission of highly toxic pollutants such as heavy metals has aroused great interest in the search for new materials that allow their extraction. Among these options are the ionic liquids, which have already been studied in removal showing high percentages of yield; however, their high cost and liquid state reduce the possibilities of applying them at the industrial level. With the objective of providing solutions to this great problem and reducing the cost associated with the treatment of wastewater with these new solvents, an IL-matrix system was developed in which the 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid [BMIM][BF<sub>4</sub>] was immobilized in proportions of 10 to 50% on a polyurethane foam. This foam was synthesized from castor oil transesterified with triethanolamine and using DBTDL as catalyst, silicone oil as surfactant and water as foaming agent. The structural characterization of the composites was performed by infrared spectroscopy, by means of DSC and TGA the thermal characterization was performed and through SEM the morphological structure was determined. The good mechanical strength of the materials allowed its application in the extraction of the Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> metal ions with removal capacities of 30.2, 93.3 and 201.3 mg/g respectively. The samples were analyzed by means of atomic absorption and total reflection X-ray fluorescence.

---

\* **Research Project to achieve Bachelor Degree in Chemistry.**

\*\* **Science Faculty. Chemistry Department. Director: Luz Ángela Carreño Díaz. Co-director: Marisol Fernández Rojas.**

## Introducción

El aumento de la población y el gran desarrollo de procesos industriales han generado un incremento en los problemas ambientales, así como un crecimiento drástico en el uso de energía y la introducción de nuevos productos. Este crecimiento ha estado acompañado de nuevas técnicas manufactureras que han incorporado al ecosistema sus residuos, en muchos casos altamente tóxicos (pesticidas, herbicidas, metales pesados, entre otros) afectando los distintos compartimientos ambientales (Aznar, 2002). Muchos de estos contaminantes no son biodegradables y por lo tanto su permanencia en el ambiente representa una amenaza a largo plazo para la salud pública y la vida silvestre (Singh, Reena; Gautam, Neetu; Mishra, Anurag and Gupta, 2011). Dentro de estas sustancias consideradas altamente tóxicas, los metales pesados se consideran los contaminantes elementales más perjudiciales por lo que su determinación y remoción es de particular interés.

Cuando se encuentran presentes metales pesados en altas concentraciones en aguas potables y residuales tienen efectos potencialmente peligrosos, pues al no ser biodegradables permanecen en las fuentes hídricas y son ingeridos directamente por los seres vivos o transportados a los cultivos mediante el sistema de riego. Una vez ingeridos se acumulan en órganos vitales del cuerpo como riñones, huesos e hígado y son responsables de numerosos trastornos y afecciones a la salud (Argota, H, Fimia, & Iannacone, 2012).

Actualmente, ha crecido la preocupación por este tema y los gobiernos han establecido normas que regulan los vertimientos de estas sustancias a las fuentes hídricas. En el caso particular de Colombia el ministerio de Salud reglamentó por medio del decreto 1594 de 1.984 los usos del agua y los residuos líquidos, estableciendo los máximos niveles permitidos de metales y metaloides en aguas residuales (Ministerio de agricultura, 1984). Sin embargo desde ese momento varios de los artículos contemplados en este decreto han sufrido modificaciones con el objetivo de mejorar cada vez más la calidad del agua (Secretaria distrital de ambiente, 2008). El 17 de marzo del 2015 el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible presentó la Norma de Vertimientos Puntuales a Cuerpos de Aguas Superficiales y a los Sistemas de Alcantarillado Público, con la que busca reducir y controlar las sustancias contaminantes que llegan a todos los cuerpos de agua (Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible, 2015).

De acuerdo con esta norma metales como el cadmio y el zinc solo pueden estar presentes en concentraciones menores a 0.1 ppm y 3 ppm, respectivamente.

Para poder ajustarse a estas regulaciones las industrias a lo largo del tiempo han realizado diferentes procesos de extracción; tradicionalmente con disolventes orgánicos. Sin embargo, estos presentan inconvenientes tales como la baja selectividad, la volatilidad, el costo y principalmente la contaminación del medio ambiente ya que por su elevada presión de vapor se evaporan y terminan en la atmósfera (Sánchez Montero & Alcántara León, 2007).

Dentro del desarrollo de la química verde que promueve el uso de reactivos y procesos benignos con el medio ambiente, el empleo de líquidos iónicos (LI) es considerado como una alternativa

eficaz a la solución de tales inconvenientes. Gracias a las características de los iones que los constituyen; un catión orgánico y un anión generalmente inorgánico, presentan grandes diferencias de tamaño y simetría repercutiendo de manera directa sobre algunas de sus propiedades físicas, como son, el punto de fusión, la volatilidad o la estabilidad térmica (Regel-rosocka & Wisniewski, 2011). Se ha encontrado que los iones  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  pueden ser extraídos de soluciones acuosas hidrocloradas usando líquidos iónicos basados en los cationes 1-(n-alquil)-3-metilimidazolio o tetraalquilamonio y aniones como hexafluorofosfato, cloruro, bis(trifluorometilsulfonyl)imida y tetrafluoroborato (Ríos et al., 2011). No obstante los líquidos iónicos son relativamente costosos, lo que ha despertado el interés en reducir las cantidades necesarias de estos para lograr los procesos de remoción, por lo que el soporte sobre un material biodegradable o proveniente de fuentes renovables está despertando un gran interés a nivel industrial. Por esta razón en este proyecto se propuso el diseño de un sistema matriz-LI para aplicarlo en la extracción de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  que tuviera como valor agregado el uso de fuentes renovables para síntesis de la matriz.

## 1. Objetivos

Desarrollar una estrategia amigable con el medio ambiente para la extracción de los iones metálicos  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  presentes en soluciones acuosas, a partir de un sistema conformado por el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] soportado sobre una matriz de poliuretano.

- Sintetizar una matriz de poliuretano empleando como polirol aceite de ricino transesterificado con trietanolamina y como diisocianato HDI.
- Anclar el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] a la matriz de poliuretano.
- Realizar el análisis estructural, térmico, morfológico y mecánico de los materiales sintetizados.
- Evaluar la capacidad de extracción del sistema Poliuretano-LI en la extracción de los iones metálicos  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ .
- Establecer las condiciones óptimas del proceso de extracción de los metales evaluando los parámetros: proporción de líquido iónico, concentración inicial del metal y pH sobre muestras de agua modelo
- Aplicar el proceso de extracción a una muestra de agua de río a las mejores condiciones de extracción determinadas con muestras de agua modelo.

## 2. Planteamiento del problema

El exagerado crecimiento demográfico en los últimos años ha provocado un incremento en la actividad industrial, agrícola y minera. Estas industrias en su afán de obtener desarrollo económico y satisfacer las necesidades de la población han dado prioridad al logro de sus objetivos, desconociendo los efectos de su actividad en el medio ambiente (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2012).

No existe un inventario exhaustivo de contaminantes totales generados por los hogares y las diferentes industrias, pero el aumento de estas ha inducido a una mayor emisión de sustancias peligrosas tanto al medio acuático como al terrestre (Erazo & Cárdenas, 2013). Este es el caso de los metales pesados cuya presencia natural no debería ser peligrosa para los seres vivos, ya que muchos de estos elementos son necesarios en pequeñas concentraciones para que los organismos puedan funcionar adecuadamente. Un ejemplo es el hierro, el cual es fundamental en pequeñas cantidades para la formación de hemoglobina; sin embargo en exceso puede causar hemocromatosis que en etapas avanzadas da lugar a la cirrosis y a la destrucción total del hígado (Devlin, 2004).

Factores como el cambio en la alcalinidad del suelo, la mortalidad de peces, el envenenamiento de ganado y la mortalidad del plancton son algunas consecuencias de la elevada concentración de estas sustancias en el ambiente. Todas estas situaciones se deben a que el organismo afectado posee mayor cantidad de metales que el medio que lo rodea y esto imposibilita los niveles necesarios de

excreción. La afectación se agrava durante el paso por las distintas cadenas tróficas, debido a que los niveles de incorporación sufren un fuerte incremento a lo largo de sus sucesivos eslabones, siendo en los superiores donde se hallan los mayores niveles de contaminantes, causando daños en órganos y sistemas como los pulmones, el riñón, la medula ósea y el sistema nervioso (Navarro-Aviñó, Aguilar Alonso, & López-Moya, 2007).

Sin embargo, lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino la concentración en la que pueden presentarse, y más importante aún, el tipo de especie química que forman en un determinado medio. En el caso del agua los metales se encuentran como coloides, partículas minerales, sólidos en suspensión o como cationes y aniones complejos (Revilla & Pedro, 2009).

Por ello se han desarrollado varios métodos que permiten su recuperación y separación de efluentes acuosos, entre estos se encuentran tratamientos biológicos, depuración química, electrocoagulación, intercambio iónico, reacciones de óxido-reducción y el uso de agentes químicos (Valverde, 2008). De estos métodos el más empleado es la extracción con disolventes orgánicos volátiles (VOC), los cuales tienen la capacidad de lograr una mayor recuperación del analito que los métodos físicos empleados anteriormente. No obstante, esta técnica presenta varias limitaciones pues a pesar de tener la capacidad de disolver algunos de los compuestos de interés, la selectividad y rendimiento en procesos de extracción obtenidos por medio de su uso, en algunos casos suelen ser muy bajos, por lo cual es necesario usar grandes volúmenes de solvente. Además, otra desventaja del uso de los VOC es que se dispersan de manera fácil en el ambiente y muchos

de ellos son altamente tóxicos, lo cual origina no sólo grandes gastos, sino contaminación ambiental a gran escala con consecuencias como la degradación de la capa de ozono. En el 2011 se estimó que los solventes representaban el 35% de todos los compuestos orgánicos volátiles liberados a la atmósfera, lo cual es un valor muy significativo y una medida del impacto ambiental que ejercen los disolventes y sus residuos (Franco-Vega et al., 2014).

Por lo tanto es importante estudiar e implementar métodos benignos con el medio ambiente, que permitan extraer los metales pesados presentes en las fuentes hídricas pero que a su vez empleen procesos de bajo costo y usen solventes ecológicos con poca o ninguna generación de sustancias peligrosas como consecuencia de procesos de evaporación (Hoof & Herrera, 2017).

### **3. Justificación**

En los últimos años, la comunidad científica ha puesto su interés en el desarrollo de métodos que permitan minimizar el impacto ambiental causado por la emisión de sustancias contaminantes a las fuentes hídricas. Por esta razón la química verde desde sus inicios en 1990 ha impulsado la reducción del uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño y aplicación de productos químicos (DÁVILA & CAMACHO, n.d.).

Actualmente, el proceso de extracción de metales pesados presentes en el agua que se realiza en las plantas de tratamiento es por medio de procesos fisicoquímicos, tales como: filtración, intercambio iónico, precipitación química, oxidación química, ultrafiltración y ósmosis (Patricia, Mejía, Arango, Luis, & Garcés, 2006).

Sin embargo, muchos de estos procesos no son selectivos o presentan bajos porcentajes de remoción, lo que causa que el agua que llega a los hogares no sea del todo apta para consumo. Por lo tanto se ha incentivado el uso de nuevas opciones más ecológicas y selectivas, entre ellas: el dióxido de carbono supercrítico, los derivados de la biomasa y los líquidos iónicos (Marcilla & Mecerreyes, 2005). Estos últimos poseen ventajas sobre los demás que los hacen más atractivos, pues se caracterizan por tener una presión de vapor prácticamente nula, puntos de fusión bajos y buena resistencia térmica (Pérez de los Rios, 2007).

Estudios realizados en las universidades de Viena, Alabama y Cartagena (España) demuestran el enorme potencial de los líquidos iónicos como agentes de extracción respetuosos con el medio ambiente; puesto que es posible diseñar un LI específico para cada ion metálico lo que genera procesos más eficientes. Sin embargo, una de las conclusiones a la que llegan estos estudios es la necesidad de inmovilizarlos sobre algún material poroso que contribuya a una mejor extracción. Inmovilizar el líquido iónico reduce la cantidad requerida, considerando su alto costo, adicionalmente, el manejo de un material sólido en procesos de extracción facilita su manipulación y remoción para luego regenerarlo y re-usarlo (Stojanovic & Keppler, 2012).

Con el propósito de aportar al desarrollo de este tipo de materiales, en el presente trabajo de investigación se sintetizó una matriz de espuma de poliuretano a partir de aceite de ricino, en la cual se inmovilizó el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Con este composito se estudió el proceso de extracción de los iones cadmio, hierro y zinc sobre muestras de agua modelo y se evaluaron los parámetros: concentración inicial del metal, pH y cantidad de LI. Además, se determinaron las mejores condiciones para luego aplicarlas en la remoción de dichos metales en muestras de agua natural contaminadas.

#### **4. Marco teórico**

##### **4.1 Metales pesados**

Los llamados metales pesados, pueden considerarse como tal dependiendo a veces de su densidad, de su peso, o de su número atómico, pero también se relaciona con su toxicidad. Es en este último aspecto en donde más se emplea esta terminología y hace referencia a un grupo de metales o metaloides, asociados a la contaminación y que tienen ellos o sus compuestos, una gran toxicidad o eco-toxicidad. Son sustancias propias de la naturaleza, muy difundidas y se pueden encontrar en forma libre o combinada (minerales). Se caracterizan por su estabilidad química, térmica y biológica; por ser bioacumulables en los organismos vivos y presentar mayor bioconcentración en organismos acuáticos que en terrestres (El Mai & Hafida, 2014).

**4.1.1 Zinc.** El zinc es un metal clasificado como de transición, aunque estrictamente no lo sea, presenta cierto parecido con el magnesio y el berilio, es de color blanco azulado, lustroso, moderadamente duro, buen conductor de calor y electricidad. Además presenta una gran resistencia a la deformación plástica en frío y es químicamente activo, generalmente es divalente en sus compuestos excepto cuando se une a otros metales, que se denominan aleaciones de zinc (Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes, 2013b). Algunas de sus propiedades se observan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** *Propiedades fisicoquímicas del Zn*

<i>Símbolo</i>	<i>Zn</i>
<i>Masa atómica</i>	65.4 g/mol
<i>Punto de ebullición</i>	907 °C
<i>Punto de fusión</i>	419 °C
<i>Densidad</i>	7.14 g/mL

**4.1.2 Cadmio.** El cadmio es un elemento químico poco abundante, dúctil, de color blanco con un ligero matiz azulado, más blando y maleable que el zinc, pero un poco más duro que el estaño. Actualmente, existen en la naturaleza ocho isótopos estables de cadmio, y se han descrito once radioisótopos inestables de tipo artificial (Sharpe, 1993).

Tiene número atómico 48 y está situado en el grupo 12 de la tabla periódica de los elementos. Asociado a la contaminación ambiental e industrial, pues es una de las sustancias más tóxicas, ya que reúne las cuatro características básicas más peligrosas de un contaminante de este tipo: bioacumulación, persistencia en el ambiente, efectos desfavorables para el hombre y el ambiente y fácilmente transportable mediante los cursos del agua y viento (Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes, 2013a). En la Tabla 2 se resumen algunas de sus propiedades fisicoquímicas más importantes.

**Tabla 2.** *Propiedades fisicoquímicas del Cd*

<i>Símbolo</i>	<i>Cd</i>
<i>Masa atómica</i>	<i>112.4 g/mol</i>
<i>Punto de ebullición</i>	<i>765 °C</i>
<i>Punto de fusión</i>	<i>321 °C</i>
<i>Densidad</i>	<i>8.6 g/mL</i>

**4.1.3 Hierro.** El hierro es un metal de transición, es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, es maleable, duro, de color gris plateado y presenta propiedades magnéticas. Se corroe fácilmente al ser expuesto al aire húmedo y se oxida cuando se pone en contacto con oxígeno atmosférico. Presenta diferentes formas estructurales dependiendo de la temperatura y presión; la forma  $\alpha$  es estable hasta los 911 °C y su sistema cristalino es una red cúbica centrada

en el cuerpo (Jiménez, 2001). En la Tabla 3 se observan algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

**Tabla 3.** *Propiedades fisicoquímicas del Fe*

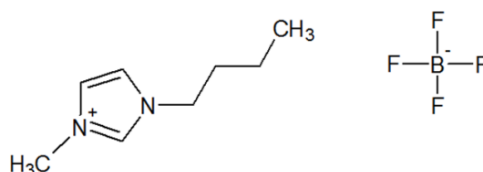
<i>Símbolo</i>	<i>Fe</i>
<i>Masa atómica</i>	<i>55.84 g/mol</i>
<i>Punto de ebullición</i>	<i>2750 °C</i>
<i>Punto de fusión</i>	<i>1525 °C</i>
<i>Densidad</i>	<i>7.87/mL</i>

## 4.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son definidos como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de los 100 °C, por lo tanto, muchos de estos se encuentran en estado líquido a 25 °C y se conocen como líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs, por sus siglas en inglés). Están compuestos por un catión orgánico, siendo los más comunes los de tetraalquilamonio, tetraalquifosfonio y N,N-dialquilimidazolio y por un anión orgánico o inorgánico entre los que destacan, el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis[(trifluorometil)sulfonil]imida y trifluoroacetato (Holbrey & Rogers, 2002; Rooney, Jacquemin, & Gardas, 2010)

**4.2.1 Propiedades de los líquidos iónicos.** El tamaño y simetría de los cationes y aniones que constituyen los líquidos iónicos son los responsables de las propiedades fisicoquímicas de estos materiales. Entre las que se destacan; la insignificante o casi nula presión de vapor, alta estabilidad química y térmica, densidad mayor que la del agua, viscosidad dinámica, buena conductividad iónica, capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos y utilidad para remover metales pesados. Además, son disolventes adecuados en procesos electroquímicos, presentando estabilidad a la óxido-reducción; por lo que son usados como electrolitos en síntesis electroquímicas, y como disolventes en electrodeposición de metales, entre otras aplicaciones.(Hernández-fernández & Lozano-blanco, 2011; SALVADOR, 2008)

**4.2.2 Líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3 metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>].** Este líquido iónico posee como catión un anillo imidazol unido a una cadena saturada de cuatro carbonos y como anión el grupo tetrafluoroborato tal como se observa en la figura 1. Se caracteriza por ser un buen solvente para compuestos orgánicos e inorgánicos, por tener una alta conductividad y poseer un amplio rango de estabilidad electroquímica.(Survilien\,e, Eugénio, & Vilar, 2011; Chemical Book, n.d.) Algunas de sus propiedades de observan en la Tabla 4.



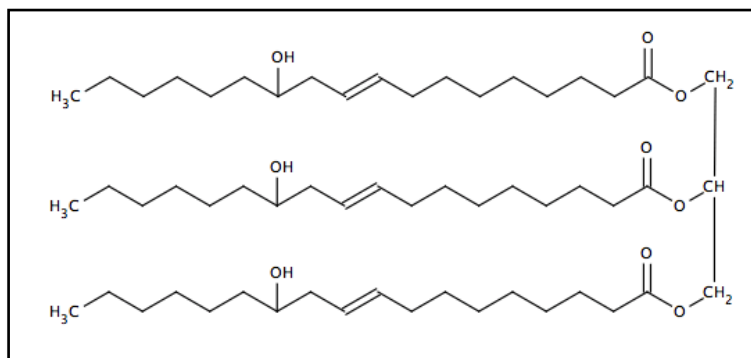
**Figura 1.** Estructura del líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>]

**Tabla 4.** *Propiedades fisicoquímicas del [BMIM][BF<sub>4</sub>]*

<i>Estado Físico</i>	<i>Líquido</i>
<i>Color</i>	<i>Amarillo</i>
<i>Peso Molecular</i>	<i>226,02 g/mol</i>
<i>Punto de Fusión</i>	<i>-71 °C</i>
<i>Densidad</i>	<i>1,20 g/mL</i>
<i>Viscosidad</i>	<i>233 cP</i>
<i>Conductividad</i>	<i>4.17 /m</i>

### 4.3 Aceite de Ricino, castor oil (CO)

El aceite de ricino es un aceite vegetal extraído de la semilla de la planta “*Ricinus communis*”. Es uno de los pocos glicéridos de origen natural de alta pureza, ya que aproximadamente el 80% es ácido ricinoléico, el cual es un ácido graso Omega 9 que se encuentra presente principalmente en forma de triglicérido. El aceite de ricino es el único poliol natural que posee tres grupos hidroxilo tal como se observa en la Figura 2, sin embargo, se le pueden introducir nuevos grupos funcionales que aumenten su reactividad por medio de una reacción de Transesterificación (Mudhaffar & Salimon, n.d.).



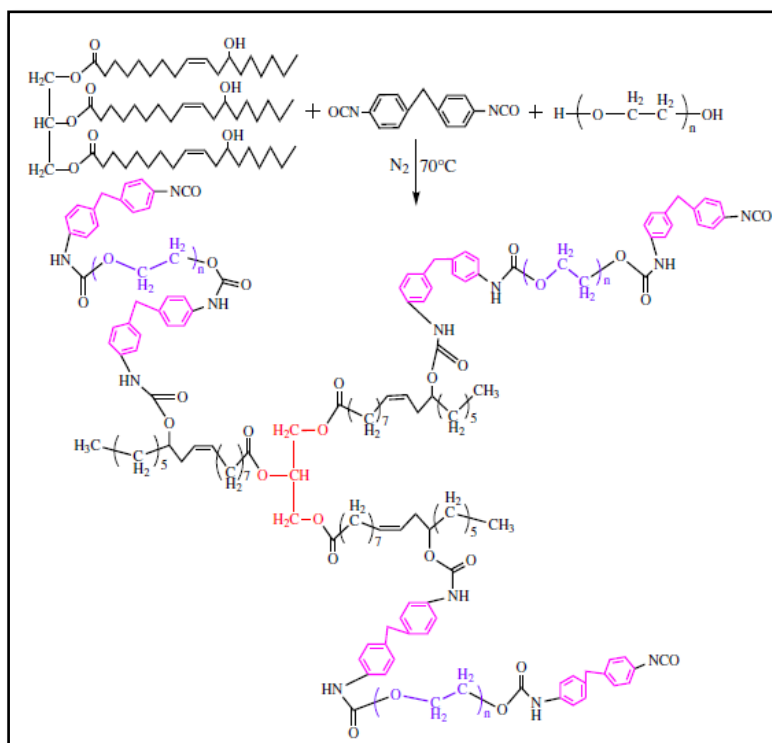
**Figura 2.** Estructura del aceite de ricino

#### 4.4 Compositos

Un composito es un material compuesto por la combinación de dos o más materiales que difieren en forma y composición química; conservan parcialmente las propiedades de sus constituyentes, pero se diseñan para que al unirse tengan una mezcla de cualidades más interesantes según la aplicación deseada. En todos los materiales compuestos se distinguen dos fases; la matriz y el agente reforzante. La matriz tiene carácter continuo y aporta propiedades de protección y cohesión; por su parte el agente reforzante es quien proporciona las características mecánicas. Los biocompositos pueden ser fabricados a partir de fibras y resinas ya sean sintéticas o naturales. (Taj, Munawar, & Khan, 2007; Thomas & Pothan, 2009)

**4.4.1 Poliuretano.** Los poliuretanos (PU) son polímeros lineales, aromáticos o reticulares, obtenidos por medio de una reacción de poliadición entre un diisocianato y un polioliol con grupos hidroxilo terminales. Tienen características especiales, como su resistencia, fácil manipulación,

no envejecen, no se dilatan y son reciclables (Kro, 2007). El esquema de reacción se observa en la Figura 3.



**Figura 3.** Esquema de reacción para la síntesis de poliuretano a partir de aceite de castor y diisocianato de difenilmetano (MDI)(Wang et al., 2015)

**4.4.2 Espuma de PU.** La espuma de poliuretano es un material sintético, duroplástico y altamente reticulado que se obtiene por la reacción de un isocianato y una resina terminada en hidroxilo. En su proceso de obtención también se emplea un catalizador metálico y agua como fuente de gas para estimular el crecimiento. La reacción es exotérmica y libera dióxido de carbono, el cual es responsable de la formación de burbujas. Su estructura sólida, uniforme y

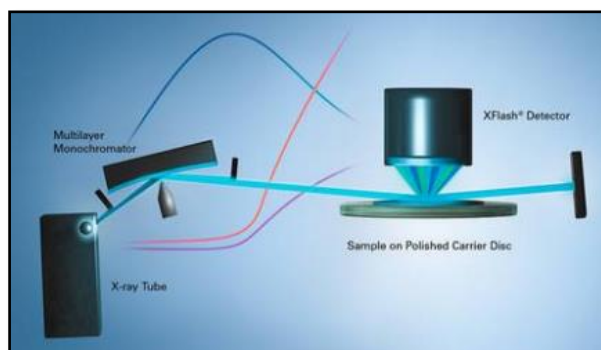
resistente las hace interesantes para múltiples aplicaciones en industrias como la automotriz, muebles, calzado y en construcción (Grasso, 1977).

#### **4.5 Caracterización del composito y monitoreo del proceso de extracción.**

En la caracterización estructural del material diseñado se emplearon las técnicas de espectroscopia infrarroja (FTIR) para analizar la estructura química, espectrometría de masas para investigar la distribución de las moléculas en función de su masa y microscopia electrónica de barrido para estudiar la morfología. En la caracterización térmica se usó análisis termogravimétrico para determinar la estabilidad térmica y las etapas de degradación, al igual que calorimetría diferencial de barrido para conocer la temperatura de transición vítrea. En el monitoreo del proceso de extracción se emplearon las técnicas de absorción atómica y fluorescencia de rayos x de reflexión total, con las cuales se estableció la concentración de cada metal en solución.

En el seguimiento con fluorescencia de rayos X se empleó el equipo S2 Picofox que es un espectrómetro para microanálisis rápido de multielementos en muestras líquidas, sólidas y suspensiones que permite el estudio cuantitativo y semicuantitativo. El principio de trabajo se basa en el análisis de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF); donde un tubo de rayos X enfriado por aire típicamente con diana de molibdeno genera un haz de rayos X, que se reduce a un estrecho rango de energía por un monocromador multicapa. El haz fino impacta sobre un soporte de muestra pulido en un ángulo muy pequeño ( $<0,1^\circ$ ) y se refleja totalmente (Bruker,

n.d.). La fluorescencia característica de la muestra se emite y se mide en un detector de rayos X de energía dispersiva como se observa en la Figura 4.



**Figura 4.** Principio de funcionamiento del S2 PICOFOX basado en TXRF

## 5. Estado del arte

En los últimos años la química se ha enfocado en la búsqueda de materiales menos tóxicos, con buenas propiedades fisicoquímicas y amigables con el medio ambiente. Dentro de estos materiales se encuentran los líquidos iónicos y varios estudios han reportado su efectividad en procesos de extracción de metales pesados (Díaz, Martínez, & Barrero, 2012). Su desarrollo se remonta a 1914 cuando Walden reportó la síntesis del nitrato de etilamonio  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  a partir de etilamina y ácido nítrico concentrado, pero su descubrimiento no despertó mayor interés (Sugden & Wilkins, 1929). Sin embargo, solo hasta finales de 1970 fueron conocidos a nivel de investigación al ser

redescubiertos por Osteryoung y Wilkes (Chum, Koch, Miller, & Osteryoung, 1975; Wilkes, Levisky, Wilson, & Hussey, 1982) Posteriormente en la década de los 80 Hussey et al. (TB Scheffler, Huseey, Seddon, Kear, & Armitage, 1983; T Scheffler & Huseey, 1984) y Seddon et al. (Dent, Seddon, & Welton, 1990) estudiaron la aplicación de líquidos iónicos cloroaluminatos, como solventes polares no acuosos en la formación y estabilización de complejos de metales de transición. Pero estos tenían un problema, eran sensibles al agua y al oxígeno por lo que resultaban incompatibles con algunos compuestos orgánicos, tales como alcoholes y acetona.

En 1992 se publicó la primera información acerca de un líquido iónico estable en agua y aire a temperatura ambiente; desde entonces fueron sintetizados y aplicados como catalizadores de reacciones orgánicas, solventes en procesos de separación, lubricantes, agentes antielectrostáticos, entre otras (Wilkes & Zaworotko, 1992). Para el año 2005 ya había más de mil artículos relativos a síntesis, análisis y aplicaciones donde reemplazaban en algunos procesos a los tradicionales solventes orgánicos halogenados.

En las últimas décadas se han realizado estudios para la separación de iones metálicos en sistemas de extracción. En el 2001 Viesser et al. (Visser, Swatloski, Griffin, Hartman, & Rogers, 2001) extrajeron  $\text{Hg}^{2+}$  con  $[\text{CnMIM}][\text{PF}_6]$  y en el 2003 Bradaric, et al. (C. J. Bradaric, Downard, Kennedy, Robertson, & Zhou, 2003; C. Bradaric, Downard, Kennedy, Robertson, & Zhou, 2003) aplicaron algunos líquidos iónicos de amonio y fosfonio en procesos de extracción y los consideraron como potenciales disolventes para técnicas de separación. Un año más tarde Shimojo y Goto (Shimojo & Goto, 2004) encontraron una mejora significativa en la extracción de  $\text{Ag}^+$  con

[CnMIM][Tf<sub>2</sub>N] en comparación con cloroformo y dodecano. En el 2007 Kozonoi e Ikeda (Kozonoi & Ikeda, 2007) demostraron la buena capacidad de extracción del [CnMIM][NfO] para Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y La<sup>3+</sup>; además concluyeron que los iones metálicos con mayor carga eran más fácilmente extraídos.

En el caso particular del Zn<sup>2+</sup> y del Cd<sup>2+</sup> Wei et al. (G.-T. Wei, Yang, & Chen, 2003; G. . Wei, Chen, & Yang, 2003) encontraron que la extracción con [C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] dependía del pH y en el 2010 Pérez de los Ríos, A. et al. (Perez De Los Rios et al., 2010) analizaron la extracción de Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> de disoluciones acuosas hidrocloradas, usando los líquidos iónicos [MTOA][Cl], [OMIM][BF<sub>4</sub>], [OMIM][PF<sub>6</sub>], [BMIM][PF<sub>6</sub>], [BMIM][Tf<sub>2</sub>N] y [OMIM][Tf<sub>2</sub>N]. Ellos concluyeron que con [MTOA][Cl] se lograba una extracción casi cuantitativa de los iones metálicos de interés y que la extracción cuando se usaba el catión imidazol, incrementaba en el orden en que la hidrofobicidad del anión decrecía [NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] < [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] < [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

Posteriormente, vino el desarrollo de los llamados líquidos iónicos de tarea específica (TSILs) o líquidos iónicos funcionalizados que consisten en la modificación de cationes con otros compuestos (Abbott, Frisch, Hartley, & Ryder, 2011). Visser et al. (Visser, Swatloski, Reichert, Mayton, & Sheff, 2002) desarrollaron un tipo de TSIL basado en tioéter, tiourea y derivados de la urea que actuaba como agente transportador de Hg<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup> en sistemas de extracción líquido-líquido. Por su parte en el 2008, Papaiconomou et al. (Papaiconomou, Lee, Salminen, von Stosch, & Prausnitz, 2008) encontraron que los líquidos iónicos que contenían un grupo funcional nitrilo unido al catión de piridinio o piperidinio aportaban en la extracción completa de Ag<sup>+</sup> y Pd<sup>2+</sup> de

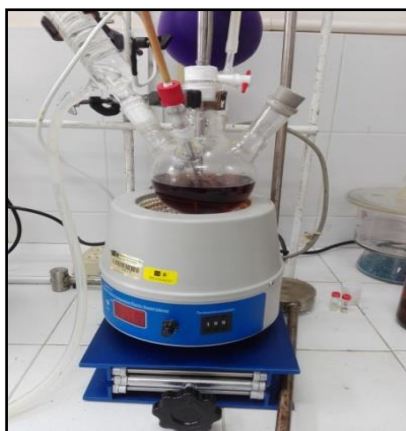
fases acuosas; además concluyeron que el tipo de grupo funcional, el anillo del catión y el anión influyen fuertemente en la capacidad de extracción y selectividad.

En el campo de los líquidos iónicos soportados para extracción de metales son menos los estudios reportados a la fecha. Argiropoulos et al. (Argiropoulos & Cattrall, 1998) trabajaron con cloruro de Aliquat 336 inmovilizado en policloruro de vinilo (PVC) para la extracción de oro (III) de soluciones hidrocloradas y encontraron que la membrana resultante era capaz de extraer oro en presencia de cobre (II), el cual se encontraba en una concentración de hasta quinientas veces mayor. En el año 2000 Fontàs et al. (Fontàs, Palet, Salvadó, & Hidalgo, 2000) desarrollaron un sistema de membrana líquida soportado por fibras huecas para la extracción de rodio (III) usando también Aliquat 336 y encontraron que a pH 5 se lograban los mejores resultados, además demostraron la viabilidad del sistema durante seis días de funcionamiento sin interrupción. Así mismo, en el 2007 Blitz et al. (Blitz-Raith, Paimin, Cattrall, & Kolev, 2007) inmovilizaron cloruro de Aliquat 336 en policloruro de vinilo para separar Co(II) de Ni(II) en soluciones hidrocloradas y concluyeron que estas membranas eran selectivas para el cobalto aun cuando había presencia de otros metales como Fe(III) y Cd(II). Más adelante en el 2010, Zhu et al. (Liu, Guo, Zhu, Sun, & Chen, 2010) soportaron líquidos iónicos en polímeros, membranas y materiales basados en sílice, en el que concluyeron que los LI anclados a polímeros y sílice permiten una mejor extracción de Cr(VI), Re(VII) y Ce(IV) mientras que los anclados a membranas eran buenos transportadores de Cr(VI).

## 6. Parte experimental

### 6.3 Síntesis y caracterización de compositos de poliuretano en forma de membrana

**6.3.1 Modificación del poliol por medio de una reacción de Transesterificación.** En el proceso de transesterificación del aceite de ricino (CO, castor oil) se empleó trietanolamina en relación 2:1, y PbO al 0.2 % p/p como catalizador. Inicialmente, se adicionaron el aceite de ricino y el óxido de plomo en un balón de cinco bocas equipado con condensador, agitador mecánico, termómetro y atmósfera inerte como se ve en la Figura 5. Luego se adicionó la trietanolamina bajo agitación constante para homogenizar la mezcla y se calentó por dos horas a 150 °C. El aceite de ricino transesterificado (TCO, transesterified castor oil) que se obtuvo fue caracterizado por medio de espectroscopia infrarroja (FTIR) y espectrometría de masas.



*Figura 5.* Montaje para la reacción de transesterificación del aceite de ricino

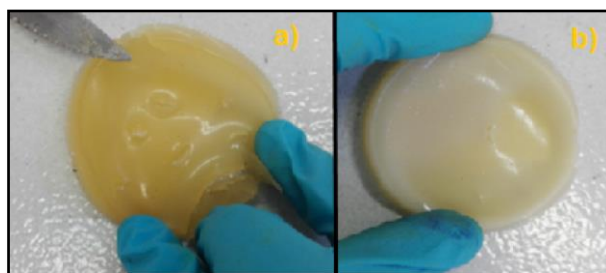
**6.3.2 Determinación del índice de acidez y grupos OH del polirol modificado.** Una vez modificado el aceite de ricino este fue sometido a una serie de pruebas, en las cuales se determinó el índice de acidez y la cantidad de grupos hidroxilo presentes después de la transesterificación. Estos ensayos se realizaron según lo indicado en la norma ASTM D1957-86 (ASTM, 1986).

**6.3.3 Síntesis de poliuretano (PU).** Los precursores para la obtención del poliuretano fueron el TCO adquirido en la etapa anterior y el HDI en relación 1:1.2; además se empleó metiletilcetona como solvente (70 y 55 % v/v) y dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) como catalizador. En el proceso de obtención primero se mezcló el polirol, el catalizador y el solvente en un balón de fondo redondo hasta que se observó una mezcla homogénea. Después se adicionó gota a gota el HDI, manteniendo la agitación dentro del sistema cerrado a 50 °C durante 3 horas. Por último, el PU resultante se depositó en una caja petri, se sometió a vacío y se dejó en reposo hasta curar. El polímero final se caracterizó por medio de espectroscopia IR.

**6.3.4 Síntesis de compositos a partir de PU y el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>].** La síntesis de los compositos se realizó por dos métodos diferentes; aunque, en ambos se manejó la misma relación entre los reactivos. En el primer método se partió del poliuretano curado y se le adicionó el líquido iónico en la proporción calculada, además se agregó dimetilformamida para solubilizar el [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Luego la mezcla se sometió a reflujo a 50 °C por 4 horas; el

producto resultante se pasó a una caja de petri encerada. Por último, se removió el solvente aplicando vacío y se secó en la estufa a 100 °C por 24 horas.

En el segundo método se partió del polirol transesterificado y se realizó la síntesis del composito in situ, para esto se adicionaron en un balón de fondo redondo 3.7 g de TCO, 5  $\mu$ L de catalizador y 8.3 mL de MEK; este sistema se acopló a un baño de aceite a 45 °C con agitación. Seguidamente, se agregó gota a gota 1.8 mL de HDI y pasado un minuto se incorporaron 0.28 g del LI. Finalmente, el producto obtenido se curó igual que en el primer método y adquirió forma de membrana como se evidencia en la Figura 6.



**Figura 6.** Compositos obtenidos por el método In Situ con a)4% y b) 10% de líquido iónico

#### 6.4 Síntesis y caracterización de compositos de PU en forma de espumas

Con el propósito de aumentar el nivel de interacción entre la muestra y el composito se realizó un cambio en la preparación del material, ya que según el procedimiento descrito anteriormente se obtenían membranas poliméricas que solo permitían una interacción superficial con el agua. Por

esta razón se optó por preparar espumas cuyo precursor también fuera el poliuretano, pero que presentaran un mayor grado de porosidad.

**6.4.1 Síntesis de espumas de PU.** El procedimiento para la síntesis de las espumas se llevó a cabo en dos etapas. En primer lugar, se agregaron a un vaso de precipitado el TCO, aceite de silicona (surfactante), DBTDL (catalizador) y agua desionizada como agente espumante. La mezcla resultante se agitó a 1200 rpm hasta homogenizarla. Posteriormente, se disminuyó la agitación a 600 rpm y se agregó el HDI, la agitación continuó por 60 segundos más hasta que la espuma empezó a crecer. Las espumas se dejaron curar a temperatura ambiente durante 12 horas. Esta metodología se implementó para tres relaciones estequiométricas entre el TCO y el HDI, en la tabla 5 se muestran las cantidades empleadas para obtener 2 g de espuma en cada caso.

**Tabla 5.** *Síntesis de espumas de poliuretano: cantidades empleadas de reactantes en cada relación estequiométrica*

<b>Relación estequiométrica</b>	<b>TCO (g)</b>	<b>HDI (g)</b>	<b>DBTDL (μL)</b>	<b>Agua (μL)</b>	<b>Aceite de silicona (g)</b>
<b>1:1.3</b>	1.39	0.76	2.03	10,8	0.10
<b>1:1.6</b>	1.29	0.87	2.04	10.8	0.10
<b>1:1.9</b>	1.19	0,95	2.02	10.8	0.10

En la Figura 7 se observan las espumas obtenidas con cada proporción empleada.

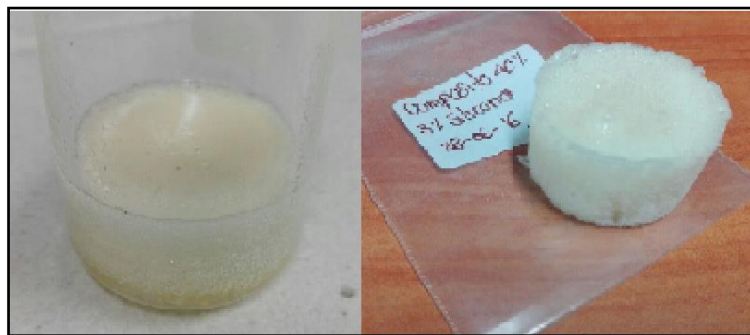


**Figura 7.** Espumas de PU sintetizadas en relación a) 1:1.9, (b) 1:1.6 y (c) 1:1.3

#### **6.4.2 Síntesis de compositos a partir de espumas de PU y el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>].**

Los precursores para la síntesis de los compositos fueron TCO, DBTDL, aceite de silicona y agua desionizada en el mismo porcentaje que para la síntesis de espumas blanco, es decir sin LI. Sin embargo, en este caso se añadió el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>] en proporciones de 10, 20, 30, 40 y 50% respecto a la masa de polioliol y HDI.

En la primera etapa de la síntesis se agregaron en un vaso de precipitado de 25 mL el TCO, el aceite de silicona, el líquido iónico, el catalizador y el agua. Luego se agitó la mezcla durante 30 minutos a 1200 rpm para garantizar su homogeneidad. Seguidamente, se disminuyó la velocidad de agitación y se agregó el volumen calculado de HDI según la relación 1:1.6. La agitación continuó por 60 segundos, se retiró el agitador y se dejó curar a temperatura ambiente por 24 horas como se ilustra en la Figura 8.



**Figura 8.** Composito con 40% del líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>]

**6.4.3 Caracterización estructural, morfológica y térmica de la espuma de PU y sus compositos.** El aceite de ricino transesterificado, la espuma blanco y cada uno de los compositos sintetizados se sometieron a una serie de ensayos para determinar sus propiedades fisicoquímicas. El peso molecular del TCO se determinó por medio de un espectrómetro de masas con ionización/desorción láser asistida por la matriz y con un analizador de tiempo de vuelo Ultra extreme. Los iones positivos fueron detectados en modo reflectron y se empleó un voltaje de aceleración de 25 kV en un intervalo de 100-1500 m/z. La caracterización estructural se realizó empleando espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 en modo ATR.

A través de Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) se evaluó la morfología de los materiales, usando un equipo Inspect F50 (FEI Instruments) en modo de electrones secundarios. La estabilidad térmica y las etapas de degradación se determinaron por medio de análisis termogravimétrico (TGA) con un sistema SDT-Q600 (TA Instruments), operado con una razón de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno desde 40 hasta

600 °C. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se determinó la temperatura de transición vítrea empleando el equipo DSC-Q20 (TA Instruments). El método usado fue heat/cool/heat, con una rata de calentamiento/enfriamiento de 10°C/min entre -90 y 200°C. Además, para analizar la estabilidad química del composito frente al agua se realizó un análisis por pérdida de peso. La prueba consistió en preparar una mini-columna conformada por una pipeta Pasteur y 100 mg del composito que contenía 50% de [BMIM][BF<sub>4</sub>] (este sistema se pesó inicialmente) y se le hicieron pasar 100 mL de agua. Luego la columna se dejó secar a 60 °C por 24 horas, y se pesó nuevamente; se comparó el peso obtenido con el registrado inicialmente. Este procedimiento se realizó tres veces, es decir, en total se hicieron circular 300 mL de agua y en todos los casos se calculó la diferencia de peso en cada ciclo con respecto a la masa inicial.

## **6.5 Estudio del proceso de remoción en muestras modelo**

**6.5.1 Preparación de las muestras modelo de agua.** Las muestras modelo de agua que contenían los metales de interés se prepararon en concentraciones de 25, 50, 100, 200 y 600 ppm disolviendo las sales Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub> en agua desionizada. Para ajustar el pH a condiciones ácidas se usó ácido clorhídrico 1M con las sales de hierro y zinc y ácido nítrico 1M con la sal de cadmio. Así mismo, se empleó una solución 0.05 M de hidróxido de sodio para llevar el pH a condiciones básicas.

**6.5.2 Ensayos de remoción en las muestras modelo.** El primer paso en el proceso de remoción de los iones metálicos presentes en las muestras modelo fue la preparación de las columnas de extracción, que consistieron en pipetas Pasteur dentro de las cuales se empacó el composito en forma de espuma.

Una vez listas las soluciones y las columnas, se empleó un soporte universal y pinzas para sostener la pipeta empacada y conectar en ambos extremos mangueras *Masterflex # 13*. La manguera que se conectó a la parte inferior se acopló a una bomba peristáltica Pro-Spense con reductor de flujo easy-load Masterflex que permitió el paso de 5 mL de muestra modelo a contraflujo (0.3 mL/min) como se observa en la Figura 9.

Se estudió el efecto que tenían sobre la capacidad de remoción ciertas variables como: la proporción de líquido iónico (10, 20, 3, 40 y 50%), la concentración del metal en solución y el pH de la solución modelo o muestra, utilizando en todos los casos 300 mg de composito.



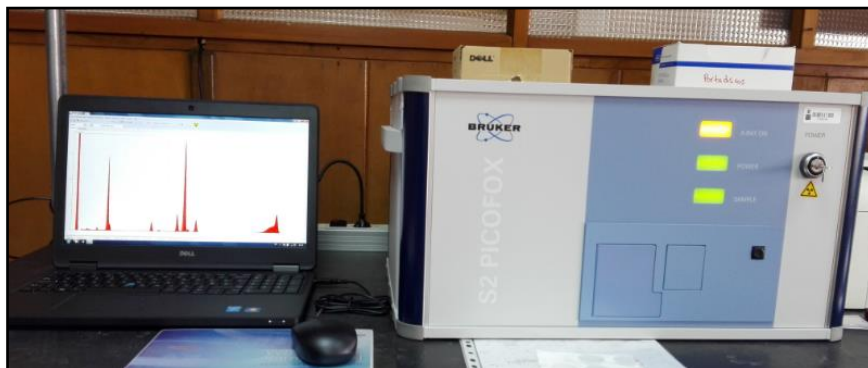
*Figura 9.* Montaje empleado en el proceso de extracción de los iones metálicos

**6.5.3 Monitoreo de la capacidad de extracción del material sintetizado.** Las muestras obtenidas luego del proceso de extracción fueron recolectadas y almacenadas para su respectivo análisis. Las muestras que contenían cadmio fueron evaluadas por medio de absorción atómica empleando un Espectrofotómetro AA marca Thermo Electro Corporation; ya que por fluorescencia el equipo solo detectaba las L-lineas para este metal y con muy baja intensidad (Bruker, 2001). Cada muestra se diluyó con el objetivo de que su concentración se ajustara a las condiciones de linealidad de este metal, es decir de 0 a 3 ppm. Las condiciones operacionales del método fueron las siguientes:

- Tipo de llama: Aire acetileno 1.2 L/min
- Toma de nebulización: 4 segundos
- Altura del mechero: 7 mm
- Longitud de onda: 228.8 nm

Por otro lado, las muestras que contenían hierro y zinc fueron estudiadas por medio de Fluorescencia de Rayos X, para lo cual se empleó el instrumento S2 PICOFOX marca Bruker que se muestra en la Figura 10. En la preparación de las muestras se usó una solución de Galio de 1000 ppm como patrón interno y se adicionó a cada muestra en una concentración cercana a la que se esperaba estuviera el metal. Seguidamente, se tomaron 10  $\mu$ L de cada solución resultante y se dispusieron en los portamuestras de cuarzo, luego se dejaron secar en una plancha de calentamiento y una vez secos se les agregaron 10  $\mu$ L más. Por último, se dejó que los discos alcanzaran la temperatura ambiente y se inició la medición. Las condiciones bajo las cuales se operó el equipo fueron:

- Tipo de muestra: Líquida
- Tasa de conteo: 19428 cps
- Excitación: Lámpara de Mo
- Tiempo de medición: 200 segundos
- Voltaje: 50 kV



*Figura 10.* Espectrómetro de fluorescencia de rayos X “S2 PICOFOX”

**6.5.4 Pruebas de saturación del material.** Para evaluar el nivel de saturación del material se tomaron 5 mL de una muestra modelo con una concentración de 100 ppm de cada metal y se hicieron circular a través de una columna empacada con 300 mg de composito con 50% de líquido iónico. Luego se guardó la muestra recolectada y se hicieron pasar otros 5 mL de muestra modelo por la misma columna. Este procedimiento se realizó con 5 mL más para un total de 15 mL, finalmente las muestras recolectadas fueron almacenadas y se analizó el porcentaje de extracción luego de cada ciclo de uso.

**6.5.5 Ensayos de reúso del material.** Para estudiar la posibilidad de reúso del material, se hicieron circular 5 mL de una muestra modelo con una concentración de 100 ppm de cada metal a través de una columna empacada con 300 mg de composito al 50% de LI. Posteriormente se recolectó la muestra tratada y se hicieron pasar 20 mL de agua acidulada a pH 1 seguidos de 5 mL de agua desionizada para regenerar y limpiar el material. Este procedimiento se realizó dos

veces más y por último, se comparó el porcentaje de remoción en cada una de las muestras tratadas.

### **6.6 Remoción de metales en una muestra de agua real**

Después de analizar el efecto que tenían ciertas variables sobre la capacidad de remoción en las muestras modelo, se escogieron las mejores condiciones para realizar el proceso de extracción en una muestra de agua natural. La muestra seleccionada se tomó directamente del río Vetas en la zona La Bodega en el municipio de California, Santander y se le adicionó  $\text{HNO}_3$  para ajustar el valor del pH; tal y como lo establece el IDEAM en su reglamento para el análisis de metales en muestras de aguas residuales (IDEAM, 2007).

Posteriormente, se analizó la composición de la muestra y se determinó la concentración de los diferentes metales en solución; en vista de que se encontraban en cantidades muy bajas se optó por emplear dos metodologías diferentes para concentrar la muestra y facilitar su análisis. En la Figura 11 se observa la muestra extraída y el cambio en la apariencia luego del proceso de filtración dado en el laboratorio.



*Figura 11.* (a) Toma de la muestra real en el río Vetás y (b) proceso de filtración en el laboratorio

**6.6.1 Concentración de la muestra por evaporación del solvente.** Se tomaron 100 mL de muestra y se llevaron a ebullición hasta que el volumen disminuyó a 11 mL. Seguidamente de los 11 mL se extrajeron 5 que se encontraban a pH 1 y se realizó el proceso de extracción usando 300 mg de compuesto. Así mismo se realizó una prueba de extracción adicional con otros 5 mL de muestra, pero estos se llevaron a pH 3; puesto que en el análisis de las muestras modelo se encontró que este valor de pH favorecía la extracción del hierro. Finalmente, cada una de las muestras fue analizada por absorción atómica y por fluorescencia de rayos X.

**6.6.2 Enriquecimiento de la muestra.** Otra alternativa para concentrar la muestra natural fue enriquecerla con 25 ppm de hierro y 25 ppm de zinc; para esto se adicionaron 1,25 mL del patrón de hierro y 1,25 mL del patrón de zinc a 47,5 mL de muestra. Los patrones empleados tenían una concentración de 1000 ppm, donde cada metal estaba disuelto en ácido nítrico 1M.

Luego de homogenizar la mezcla se tomaron 5 mL que se encontraban a pH 1 y fueron tratados con 300 mg de composito con 50% de LI. El mismo procedimiento se realizó con otros 5 mL de la muestra a pH 3, por último, cada una de las muestras fue analizada y los resultados obtenidos se compararon con los adquiridos en la metodología anterior.

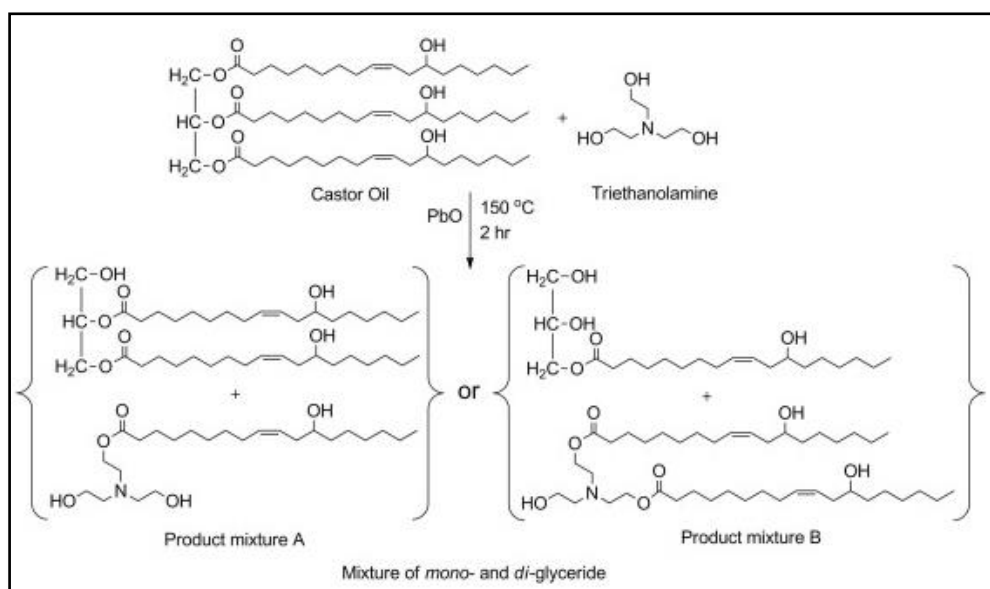
## **7. Discusión de resultados**

### **7.1 Síntesis y caracterización estructural de los compositos de poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino transesterificado**

En la síntesis de los compositos el primer paso fue la modificación del aceite de ricino por medio de una reacción de transesterificación, con la que se buscó mejorar la baja elasticidad y resistencia térmica que caracterizan a este polioliol (Patel, Dumancas, Viswanath, Maples, & Subong, 2016).

El propósito de esta reacción era romper el triglicérido en monoglicéridos y diglicéridos más reactivos, debido a la introducción de nuevos grupos OH que aumentarían el nivel de interacción con los grupos NCO del diisocianato. Adicionalmente, se buscaba mejorar la reactividad y funcionalidad de la cadena polimérica para incrementar la densidad de entrecruzamiento del polímero y así obtener poliuretanos con mejores propiedades físico-mecánicas y físico-químicas (Valero, Pulido, Ramírez, & Cheng, 2009). En la Figura 12 se observa el esquema de reacción del

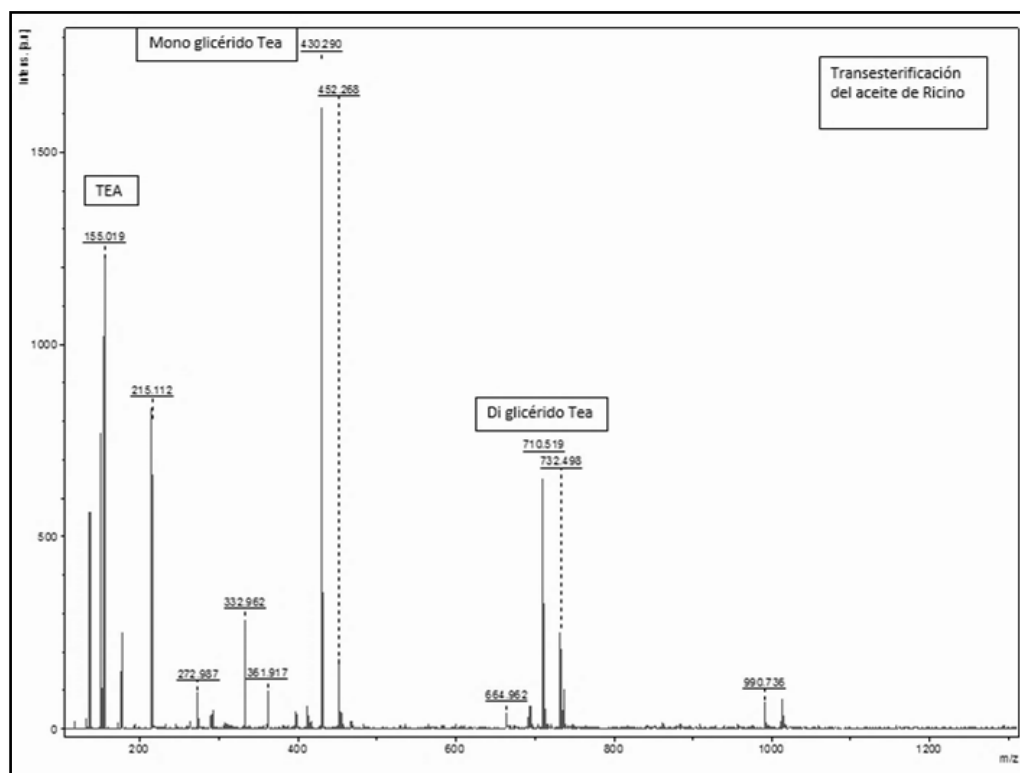
aceite de ricino con la trietanolamina y se muestran las estructuras químicas de los dos productos más comunes.



**Figura 12.** Esquema de la transesterificación del aceite de ricino con trietanolamina(Dave & Patel, 2017)

El producto obtenido experimentalmente fue caracterizado por espectrometría de masas, (NIEMAN, HOLLER, & SKOOG, 2001) para conocer su estructura química y compararla con la reportada en la literatura. El espectro obtenido se muestra en la Figura 13. En el análisis se encontraron dos señales abundantes a valores de  $m/z = 430.29$  y  $710.52$ , atribuidas a los monoglicéridos y diglicéridos, respectivamente, con base en la intensidad de la señal se deduce que hubo mayor formación de monoglicérido. Estas coinciden con lo reportado por Dave et al. (Dave & Patel, 2017) y confirman que se produjo la ruptura del triglicérido durante la

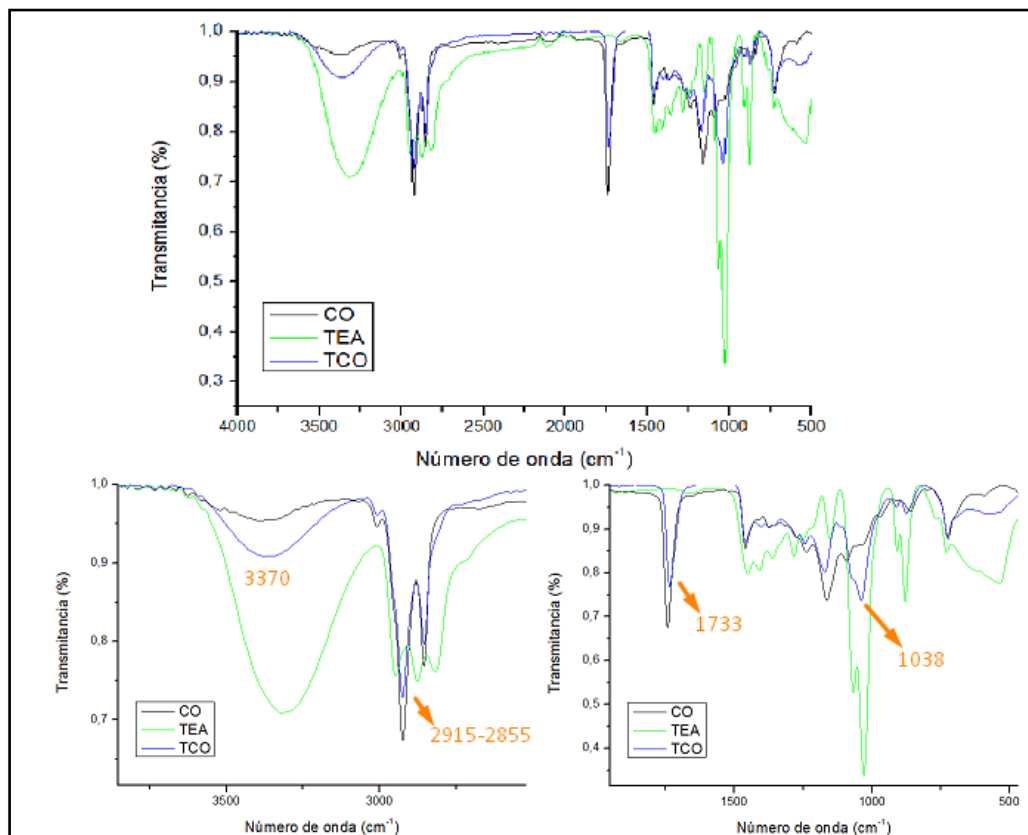
transesterificación. Además, se aprecia con muy baja intensidad la señal en  $m/z=990.74$  correspondiente al ion molecular del aceite de ricino, lo cual indica la eficiencia de la reacción de transesterificación.



**Figura 13.** Espectro de masas del aceite de ricino luego de la reacción de transesterificación

También se empleó espectroscopia infrarroja para verificar y complementar la información obtenida por medio de espectrometría de masas. En la Figura 14 se observa el espectro obtenido para el aceite de ricino transesterificado y al compararlo con el de sus precursores se aprecian ciertas bandas que confirman su modificación. En  $3370\text{ cm}^{-1}$  aparece el estiramiento característico del enlace O-H y al compararlo con el poliol sin modificar, se evidencia un incremento en la

intensidad de esta señal (Muñoz, 2014). Esto se debe al aumento en la cantidad de grupos OH dentro de la cadena de los ácidos grasos después del proceso de transesterificación. En 2925 y 2853  $\text{cm}^{-1}$  se observan las señales características del estiramiento simétrico y antisimétrico de los grupos metileno, tanto para el aceite modificado como para el aceite sin modificar, no hay variación de estas señales ya que estos enlaces no se ven afectados. Sin embargo, se observa una disminución en la intensidad de la señal del grupo carbonilo en 1733  $\text{cm}^{-1}$  al igual que en la señal característica del enlace C-O en 1171  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual se atribuye a la ruptura del triglicérido y a la formación de nuevos enlaces C-OH y RC-O entre el aceite y la trietanolamina (Araújo et al., 2011). Por último, en 1038  $\text{cm}^{-1}$  se observa la señal correspondiente a la flexión del enlace C-N (STANDARD REFERENCE DATA NIST). Esta banda aparece debido al nuevo enlace que se forma entre uno de los ésteres del triglicérido con la trietanolamina. En el apéndice A se muestran detalladamente cada una de las señales que aparecen en el espectro de las sustancias analizadas y su respectiva asignación.



**Figura 14.** Espectro IR del aceite de ricino transesterificado (TCO) comparado con el de sus precursores

Se determinó el índice de hidroxilo y de acidez para el CO y el TCO, los valores obtenidos se encuentran en la Tabla 6. Se evidencia un incremento en estos índices para el poliol modificado con respecto al poliol sin modificar, debido al rompimiento del triglicérido y a la introducción de grupos OH adicionales, como se esperaba; lo anterior está de acuerdo con lo observado por espectrometría de masas y FT-IR.

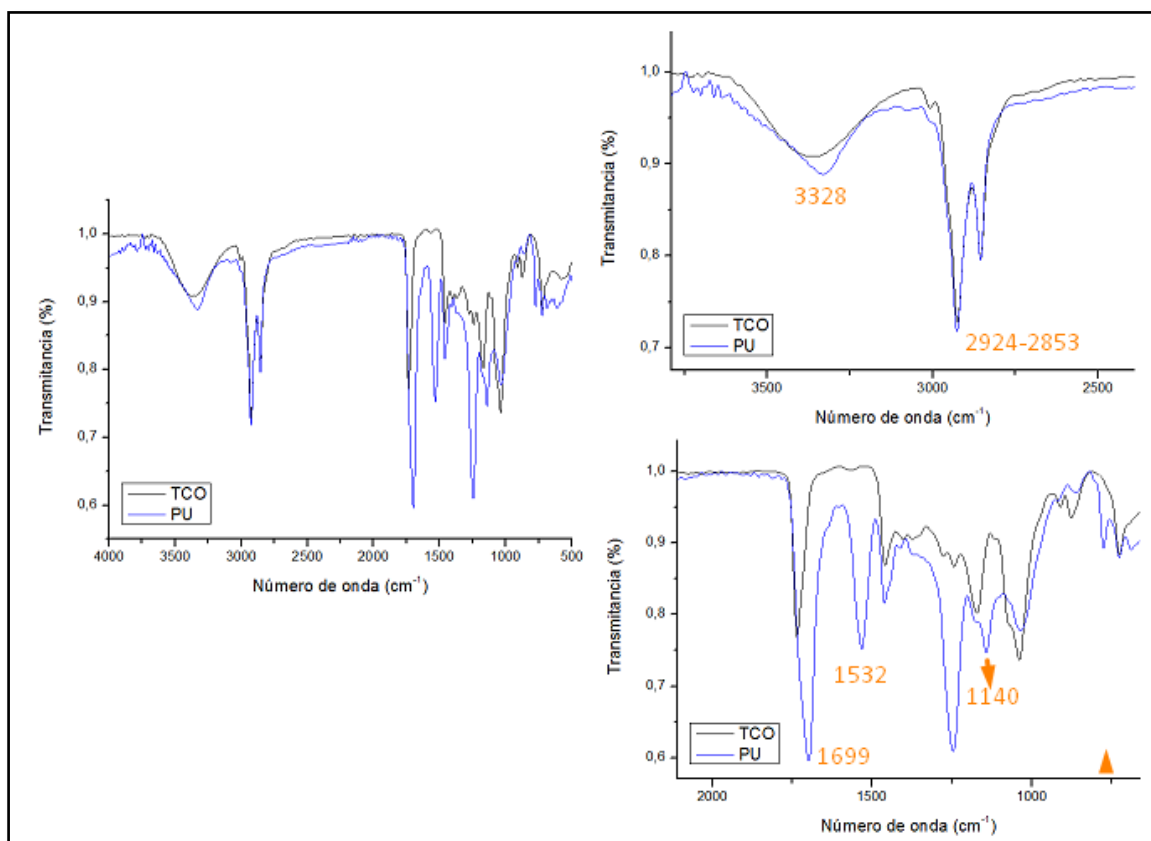
**Tabla 6.** *Índice de acidez y de hidroxilo para el CO y el TCO*

	<b>Índice de hidroxilo (mg KOH/g)</b>	<b>Índice de Acidez ( mg KOH/g)</b>
Aceite de Ricino	160.02	2,39
Poliol modificado	281.60	3,47

Una vez modificado el aceite de ricino se sintetizó el poliuretano, el cual presentó una apariencia amorfa y pegajosa que dificultó su manipulación y posterior aplicación. Este hecho puede atribuirse a una baja densidad de entrecruzamiento; pues aunque el poliol se modificó, no se generaron suficientes enlaces uretano que le confirieran una estructura rígida y compacta al material.

El PU fue caracterizado por espectroscopia FTIR con el fin de analizar su estructura, el espectro obtenido se muestra en la Figura 15. Al compararlo con el de su precursor se observa una banda de absorción en  $3328\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace N-H, la cual aunque aparece en la misma posición del enlace OH es más estrecha y menos intensa (Gregorí et al., 2008). En el espectro no se observa la señal característica del NCO del diisocianato en el intervalo  $2275\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$  lo cual indica que el HDI reaccionó completamente (Callejas). En  $1532\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda que confirma la presencia de los grupos NH. Las señales características del estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metileno se aprecian en  $2924$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo se observa que la banda típica del grupo carbonilo experimenta un corrimiento hacia un menor número de onda

pasando de  $1735$  a  $1695\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica la formación de puentes de hidrógeno (Clemitson, 2015). En  $1461\text{ cm}^{-1}$  se aprecian las señales típicas del grupo uretano y en  $1140\text{ cm}^{-1}$  la señal correspondiente al enlace C-O-C (Mazo, López, Restrepo, & Rios, 2010).

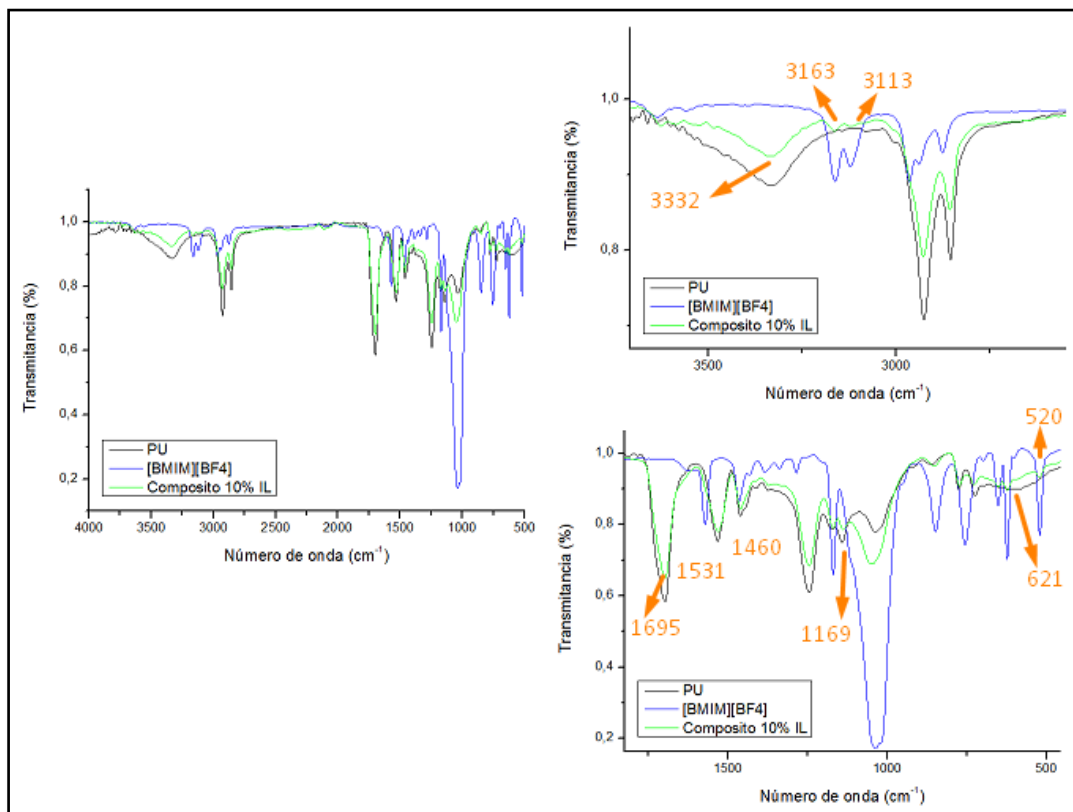


**Figura 15.** Espectro IR del poliuretano sintetizado comparado con el TCO

Por último se realizó la síntesis de los compositos empleando dos procedimientos diferentes. En el primer método se mezclaron el PU y el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>] en proporciones entre 3 y 6%; sin embargo, se obtuvo un material que después de varias semanas en el horno no curó. Con base en este resultado se planteó un segundo método que consistió en la preparación del

composito in-situ; es decir, se adicionó el LI durante el proceso de preparación del poliuretano. Con esta metodología se prepararon compositos hasta con 10% de LI que curaron después de 24 horas en el horno a 100 °C.

Los compositos sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia FTIR y en la Figura 16 se muestra el espectro obtenido para el material que contiene 10% de LI. Al comparar dicho espectro con el de sus precursores se aprecian bandas propias del poliuretano: la flexión del enlace C-N en  $1460\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento del grupo carbonilo en  $1695\text{ cm}^{-1}$  (que normalmente aparece a  $1720\text{ cm}^{-1}$  en nuestro caso aparece a menor número de onda indicando que la matriz experimenta interacciones tipo puente de hidrógeno con el LI) (Clemitson, 2015) y las señales típicas del enlace N-H en  $3332$  y  $1531\text{ cm}^{-1}$  (Gregorí et al., 2008). De igual forma se observan bandas características del líquido iónico. En  $3163$  y  $3113\text{ cm}^{-1}$  aparecen la señales típicas de la formación de la amina cuaternaria con el tetrafluoroborato, (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2016) en  $1169\text{ cm}^{-1}$  la deformación del anillo imidazol (Vargas, 2009) y en la región de la huella dactilar se evidencian las señales pertenecientes a la torsión del anillo y a las tijeras del anión  $\text{BF}_4^-$  en  $621$  y  $520\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (Heimer, Del Sesto, Meng, Wilkes, & Carper, 2006). Estas señales confirman su inmovilización sobre la matriz polimérica. En el Apéndice B se muestran los espectros IR de los compositos sintetizados con 3, 4, 6 y 10% de líquido iónico y solo se aprecian diferencias en la intensidad de las señales.



**Figura 16.** Espectro IR del compuesto con 10% de LI comparado con sus precursores

Los composites obtenidos en forma de membrana presentaron varios inconvenientes a la hora de su aplicación; entre ellos, la dificultad para manipularlos pues no curaron bien y la poca interacción con la muestra de agua durante el proceso de extracción debido a la baja área superficial. En vista de esta situación, se optó por cambiar su estructura morfológica y sintetizar espumas de poliuretano que por su porosidad permitieran una mayor interacción con las muestras de agua.

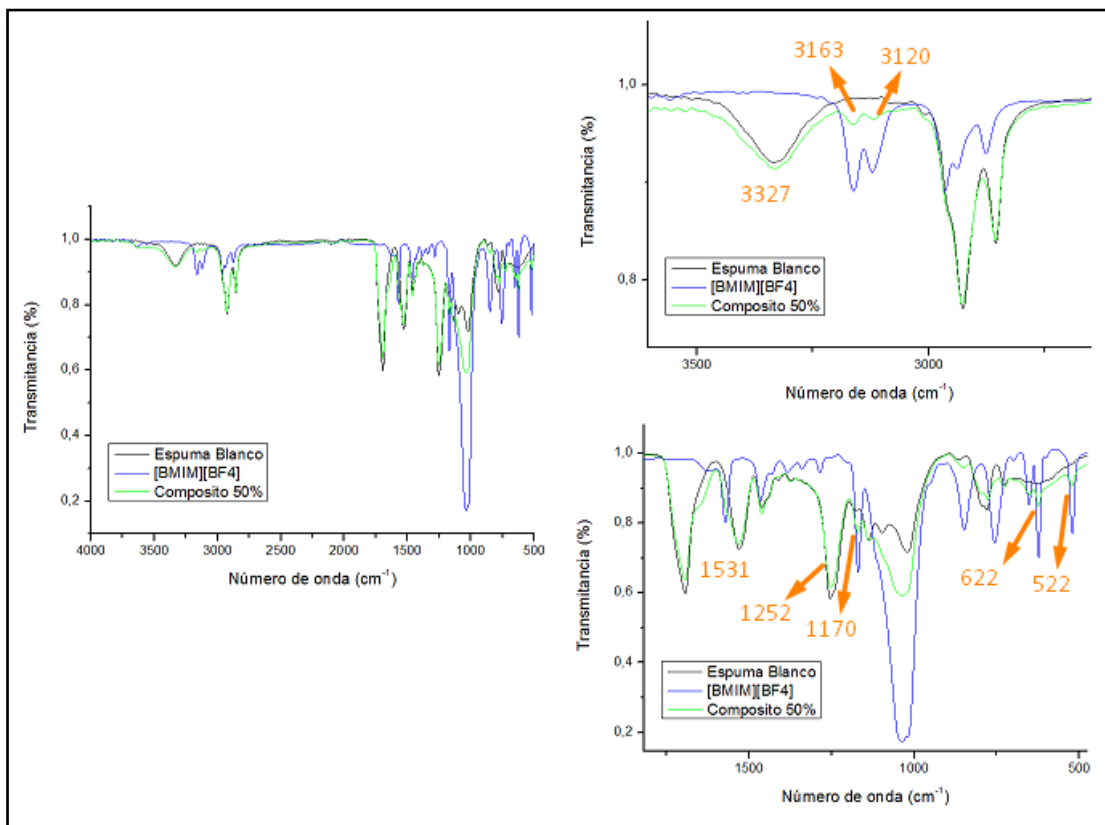
## 7.2 Caracterización de los compositos de poliuretano en forma de espuma

Primero, se prepararon espumas de poliuretano sin líquido iónico en tres relaciones estequiométricas entre el TCO y el HDI; de estas se escogió la relación 1:1.6 por tener el tamaño de poro más adecuado para el objetivo principal que era el tratamiento de las muestras de agua contaminada. Después, se procedió a la síntesis de los compositos en la cual se adicionó el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>], en diferentes proporciones con respecto a la masa de TCO y HDI. En la Tabla 7 se presenta la composición y la nomenclatura empleada para la identificación de cada composito. Se observó que a mayor cantidad de líquido iónico el crecimiento de la espuma era homogéneo y que el material resultante era más compacto; además, no se necesitaron tratamientos adicionales para el proceso de curado ya que las espumas curaron a temperatura ambiente luego de dos horas.

**Tabla 7.** *Nomenclatura empleada para la identificación de la espuma de PU y los compositos*

<b>Nombre de la muestra</b>	<b>Identificación</b>
Espuma blanco	EB
Composito con 10% de LI	C-10
Composito con 20% de LI	C-25
Composito con 30% de LI	C-30
Composito con 40% de LI	C-40
Composito con 50% de LI	C-50

La caracterización química de la espuma blanco y sus respectivos compositos se realizó por espectroscopia FTIR. En la Figura 17 se muestra el espectro del composito con 50% de LI (C-50) comparado con el de sus precursores. Se aprecian las bandas características tanto del poliuretano como del líquido iónico. En  $3327$  y  $1531\text{ cm}^{-1}$  se observan las señales características del enlace N-H, (Gregorí et al., 2008) en  $3163$  y  $3120\text{ cm}^{-1}$  las bandas correspondientes a la formación de la sal de amina cuaternaria y en  $1252$  la señal típica de los enlaces C-N y C-C. Asimismo, se evidencian las señales propias de la deformación y torsión del anillo imidazol en  $1170$  y  $622\text{ cm}^{-1}$ , y en  $522\text{ cm}^{-1}$  la flexión típica del tetrafluoroborato (Heimer et al., 2006). Al comparar todos los materiales sintetizados (Apéndice C) se observa que las señales propias del líquido iónico solo aparecen en los cinco compositos, lo cual confirma su inmovilización sobre estas espumas. Además, no se advierten diferencias significativas en la ubicación de las señales en los compositos; lo que sugiere que en todos los casos el LI quedó inmovilizado en forma homogénea. En el Apéndice D se registra la asignación de todas las bandas apreciadas en los espectros de los materiales sintetizados y sus precursores.



**Figura 17.** Espectro IR del composito con 50% de LI comparado con sus precursores

Se evaluó también la estabilidad térmica de los compositos por medio de TGA y de acuerdo a sus termogramas se encontró que son estables hasta 180 °C (Apéndice E). El proceso de degradación de estos materiales se dio en 4 etapas que se muestran en la Tabla 8. La 1ª etapa se atribuye a la pérdida de humedad y a la desorción de las sustancias orgánicas volátiles. La 2ª etapa corresponde a la ruptura de los enlaces uretano del segmento duro de la espuma (Fernández et al., 2014) y la 3ª a los del segmento suave (Valero, Pulido, Ramírez, Camargo, & Navas, 2011). Además, en la tercera etapa ocurre la degradación del líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>] (Chancelier, Boyron, Gutel, & Santini, 2016) y en la 4ª la degradación del aceite de ricino (ROTH, 2016). Al

analizar los resultados obtenidos en la 3ª etapa, se observa que cuando aumenta la proporción del líquido iónico en las espumas disminuye la temperatura de degradación y se incrementa la pérdida de peso. Esto se debe a que en esta etapa se terminan de descomponer los enlaces uretano que formaban la espuma y se degrada el catión imidazol.

**Tabla 8.** *Etapas de degradación térmica de los compositos*

	<b>Etapa 1</b>	<b>%</b>	<b>Etapa 2</b>	<b>%</b>	<b>Etapa 3</b>	<b>%</b>	<b>Etapa 4</b>	<b>%</b>
	<b>[°C]</b>	<b>pérdida</b>	<b>[°C]</b>	<b>pérdida</b>	<b>[°C]</b>	<b>pérdida</b>	<b>[°C]</b>	<b>pérdida</b>
<b>EB</b>	87 – 164	2.04	215 – 321	22.12	321 – 422	53.05	422 - 525	23.65
<b>C-10</b>	43 – 104	1.23	191 - 286	14.34	286- 371	40.76	371 - 547	40.76
<b>C-20</b>	42 - 92	0.83	205 - 293	14.98	293 – 372	39.26	372 - 533	42.79
<b>C-30</b>	41 - 98	0.95	205 - 276	10.15	276 – 388	57.31	388 - 534	27.96
<b>C-40</b>	47 - 113	1.25	217 - 275	7.98	275 – 392	61.16	392 - 533	25.81
<b>C-50</b>	38 - 115	1.24	206 - 269	8.28	269 – 405	68.27	405 - 532	17.54

Así mismo, como parte de la caracterización térmica de los compositos sintetizados se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por medio de DSC; es decir, la temperatura intermedia entre el estado blando o flexible y el estado rígido o quebradizo (Apendice F) (Bhadeshia, 1997). En la Tabla 9 se muestran los valores obtenidos para cada material y se observa que al incrementar la proporción de líquido iónico en la espuma aumenta la  $T_g$ . Esto confirma que la inmovilización del [BMIM][BF<sub>4</sub>] en la espuma afectó sus propiedades fisicoquímicas. Los

compositos fueron empleados a temperatura ambiente, es decir por encima de su temperatura de transición vítrea, por esta razón se comportaron como polímeros flexibles (Seymour, 202AD).

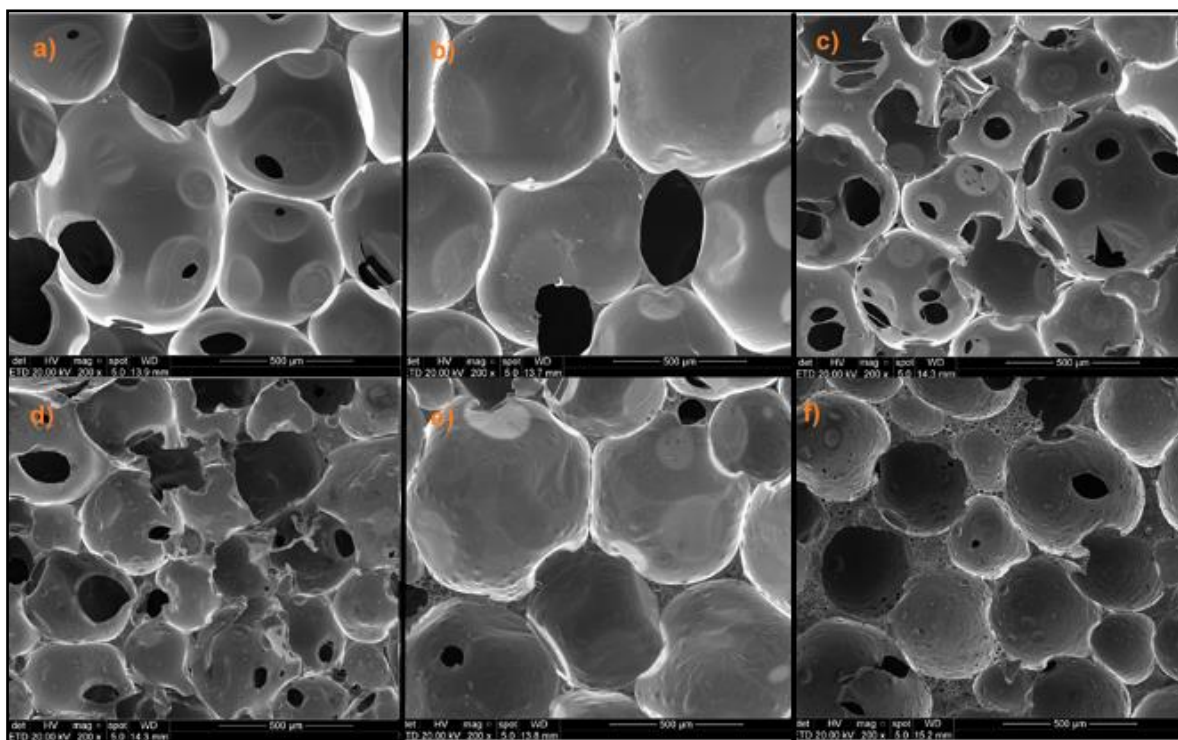
**Tabla 9.** *Temperatura de transición vítrea de la espuma de PU y sus compositos*

<i>Muestra</i>	<i>T<sub>g</sub></i> <i>[°C]</i>
<i>EB</i>	<i>-20.93</i>
<i>C-10</i>	<i>-19.56</i>
<i>C-20</i>	<i>-17.83</i>
<i>C-30</i>	<i>-14.90</i>
<i>C-40</i>	<i>-12.28</i>
<i>C-50</i>	<i>-11.44</i>

La morfología de la espuma de PU y de los compositos se determinó empleando microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En la Figura 18 se muestran las micrografías obtenidas para cada uno de estos materiales y se observa la variación en el tamaño y homogeneidad del poro a medida que se incrementa la proporción de líquido iónico. En la Figura 18(a) se muestran los poros de la espuma blanco y se aprecia que son lisos e irregulares; sin embargo, a medida que se incrementa la proporción de LI los poros se tornan más homogéneos y se aprecian unas pequeñas microsferas atribuidas a la presencia del [BMIM][BF<sub>4</sub>]. La cantidad de

microesferas es mayor en C-50 (Figura 18(f)), lo cual ratifica la inmovilización del líquido iónico sobre este material polimérico.

El tamaño del poro de la espuma blanco oscila entre 380 y 500  $\mu\text{m}$  (Figura 18(a)), el de C-10 entre 360 y 480  $\mu\text{m}$  (Figura 18(b)), el de C-20 entre 500 y 1050  $\mu\text{m}$  (Figura 18(c)), el de C-30 entre 320 y 420  $\mu\text{m}$  (Figura 18(d)), el de C-40 entre 360 y 480  $\mu\text{m}$  (Figura 18(e)) y el de C-50 entre 239 y 330  $\mu\text{m}$  (Figura 18(f)).



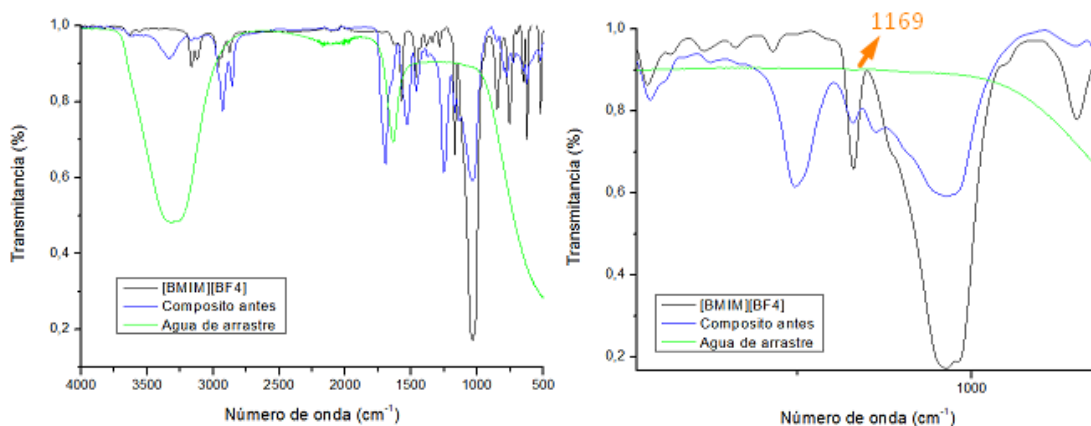
**Figura 18.** Imágenes FESEM de (a) la espuma blanco, (b) C-10, (c) C-20, (d) C-30, (e) C-40 y (f) C-50

Finalmente, se evaluó la estabilidad química del composito con 50% de LI frente al agua, ya que esta fue la espuma empleada en los ensayos de remoción de la muestra real. Los resultados obtenidos se registran en la Tabla 10 y se observa que luego de tres ciclos de interacción con el agua el porcentaje de pérdida es de 13.6%; que se atribuye principalmente al arrastre que hace el agua del líquido iónico. Estos resultados confirman lo observado por FTIR: el LI se inmovilizó en la matriz polimérica de poliuretano por medio de formación de puentes de hidrógeno, los cuales no se rompen con el flujo del agua a temperatura ambiente. Debido a que la cantidad de LI que se pierde durante el primer ciclo de extracción es pequeña, se considera que estos compositos efectivamente se pueden emplear en procesos de purificación de agua.

Para confirmar este resultado se analizó por espectroscopia IR el agua de arrastre. En la Figura 19 se muestra su espectro superpuesto con el del LI [BMIM][BF<sub>4</sub>] y el del composito C-50 antes de interaccionar. En él se observan las dos bandas características del grupo hidroxilo en 3300 y 1634 cm<sup>-1</sup>; al ampliar el espectro se observa una señal de poca intensidad en 1169 cm<sup>-1</sup> la cual es típica de la deformación del catión imidazol. Este hecho corrobora la presencia de una pequeña cantidad de líquido iónico en el agua luego de tres ciclos.

**Tabla 10.** Porcentajes de LI perdido luego de cada ciclo de interacción con el agua

Muestra	% Pérdida de peso			% Pérdida total
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo	
<b>C-50</b>	7.5	2.2	3.9	13.6



**Figura 19.** Espectro IR del agua de arrastre comparado con el compuesto después de la interacción

### 7.3 Evaluación del proceso de remoción sobre las muestras modelo

**7.3.1 Estudio de la capacidad de remoción de los compositos sintetizados en muestras de agua modelo.** Los compositos fueron sintetizados con el objetivo de evaluarlos en el proceso de extracción de los iones  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  presentes en soluciones acuosas. Para llevar a cabo esta evaluación se estudió el efecto de la concentración del metal disuelto en agua, la proporción de líquido iónico en el compuesto y el pH de extracción, sobre la capacidad de remoción de cada uno de los iones metálicos.

✓ *Efecto de la proporción de líquido iónico inmovilizado en la espuma.*

Para analizar el efecto que tenía la proporción de LI empleado sobre la capacidad de extracción, se realizaron pruebas sobre una muestra modelo que contenía 100 ppm de cada metal empleando 300 mg de espuma. La capacidad de remoción obtenida con cada material se muestra en la Tabla 11.

**Tabla 11.** *Capacidad de remoción de los compositos sintetizados con diferentes proporciones de LI*

	<b>HIERRO</b>	<b>ZINC</b>	<b>CADMIO</b>
<b>Muestra</b>	mg Fe <sup>3+</sup> /g espuma	mg Zn <sup>2+</sup> /g espuma	mg Cd <sup>2+</sup> /g espuma
<b>EB</b>	37.0 ± 1.04	71.0 ± 1.16	3.6 ± 1.02
<b>C-10</b>	46.0 ± 0.16	100.0 ± 0.87	12.6 ± 1.01
<b>C-20</b>	51.3 ± 1.18	126.3 ± 0.85	14.4 ± 0.62
<b>C-30</b>	58.7 ± 1.06	141.3 ± 1.40	18.1 ± 1.86
<b>C-40</b>	69.7 ± 0.52	159.3 ± 0.15	19.9 ± 1.56
<b>C-50</b>	78.7 ± 0.41	201.3 ± 1.15	25.3 ± 0.85

Al analizar los resultados obtenidos se observa que las espumas con líquido iónico tienen mayor capacidad de remoción que la espuma blanco y esta capacidad se incrementa a medida que aumenta la proporción de líquido iónico inmovilizado en la matriz. Esto sugiere que con el soporte del líquido iónico sobre la espuma, se crean nuevos sitios activos que interactúan con los cationes metálicos y permiten su remoción. Estudios teóricos han demostrado que en el LI [BMIM][BF<sub>4</sub>] la interacción entre el catión y el anión es baja como resultado de la estructura simétrica (tetraédrica) y los electrones localizados del anión [BF<sub>4</sub>] (Matthews, Ashworth, Welton, & Hunt, 2014). Adicionalmente, con la caracterización por FTIR se demostró que el catión imidazolio es el que interactúa principalmente con el poliuretano por medio de formación de puentes de hidrógeno, en consecuencia serían los aniones del LI los sitios activos del material disponibles para interactuar con los cationes metálicos presentes en las muestras acuosas (I Skarmoutsos et al., 2007; Ioannis Skarmoutsos, Dellis, Matthews, Welton, & Hunt, 2012)

✓ *Efecto de la concentración del metal en solución.*

Después de escoger el composito C-50, se procedió a analizar el efecto que tenía la concentración del metal en solución. En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos y se observa que a medida que aumenta la concentración inicial del metal, aumenta la eficiencia de remoción hasta alcanzar un punto máximo en la solución de 100 ppm. Luego de alcanzar este punto crítico se inicia un descenso; este comportamiento se explica considerando que a bajas concentraciones de metal en solución la mayoría de estos cationes metálicos pueden interactuar con los sitios activos de la superficie del composito. Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de los cationes en el agua, el proceso de extracción alcanza un punto de

saturación debido a que todos los posibles sitios activos en el material están ocupados (Chavan et al., 2016).

**Tabla 12.** *Efecto de la concentración del metal en solución sobre la capacidad de extracción de los iones metálicos*

	<b>HIERRO</b>	<b>ZINC</b>	<b>CADMIO</b>
<b>Muestra</b>	mg Fe <sup>3+</sup> /g	mg Zn <sup>2+</sup> /g	mg Cd <sup>2+</sup> /g
<b>(ppm)</b>	espuma	espuma	espuma
<b>25</b>	22.0 ± 0.11	62.0 ± 1.28	14,3 ± 1.02
<b>50</b>	27.7 ± 0.52	98.0 ± 1.16	19.6 ± 0.52
<b>100</b>	78.7 ± 0.41	201.3 ± 0.15	25.3 ± 0.41
<b>200</b>	51.3 ± 1.80	72.7 ± 1.17	11.9 ± 1.16
<b>600</b>	16.6 ± 1.82	32.2 ± 0.88	5.3 ± 0.15

✓ *Efecto del pH.*

Por último, se evaluó el efecto del pH del agua en el proceso de remoción, pues este es un parámetro importante que puede influir tanto en la carga superficial de los grupos funcionales presentes en el material adsorbente, como en la especiación del metal (Vera, Uguña, García,

Flores, & Vázquez, 2015). Se encontró que para el cadmio y el zinc el proceso de extracción se favorecía a pH 1 mientras que para el hierro los mejores resultados se lograban a pH 3 (Tabla 13). Esto se debe a que cada metal tiene un comportamiento diferente y en el caso del hierro es probable que a pH 1 un gran número de iones hidronio rodee los grupos funcionales adsorbentes, haciendo que la superficie se cargue positivamente y se reduzcan las posibilidades de interacción con el metal (Chavan et al., 2016). Sin embargo, a medida que el pH aumenta (2 a 3) la concentración de iones  $H_3O^+$  disminuye, por lo tanto más sitios adsorbentes de la espuma quedan disponibles para que el metal se una. La capacidad máxima de adsorción se alcanzó a pH 3 ya que a pH 4 el hierro precipitó como hidróxido de hierro (III) (Aduvire, 2006).

En el caso del cadmio y el zinc, el proceso de extracción presenta mejores resultados cuando el pH es 1, esto indica que aunque en el medio existan varios grupos hidronio compitiendo por los sitios activos de la espuma, la interacción de los iones metálicos se ve favorecida posiblemente por su mayor tamaño (Orgel, 2003).

**Tabla 13.** *Efecto del pH de la solución sobre la capacidad de remoción*

	HIERRO	ZINC	CADMIO
Muestra	mg Fe <sup>3+</sup> /g	mg Zn <sup>2+</sup> /g	mg Cd <sup>2+</sup> /g
pH	espuma	espuma	espuma
1	78.7 ± 1.23	201.3 ± 1.06	30.2 ± 1.02
2	90.7 ± 0.56	142.7 ± 0.49	25.0 ± 0.51
3	93.3 ± 0.66	66.7 ± 0.13	17.4 ± 1.02
4	-	60 ± 0.85	4.6 ± 0.50
5	-	59.3 ± 0.58	4.5 ± 1.53
6	-	11 ± 1.42	2.2 ± 1.23
7	-	7 ± 1.02	0.8 ± 1.26

**7.3.2 Regeneración del material y pruebas de saturación.** Se evaluó la posibilidad de regenerar el material, lavándolo con 20 mL de agua acidulada y 10 mL de agua desionizada con un flujo de 0.3 mL/min después de usarlo en un proceso de remoción. En la Tabla 14 se registra la concentración inicial de la muestra modelo, la concentración luego del proceso de extracción y la concentración de metales que arrastran el agua acidulada y desionizada, respectivamente. Se encontró que este tratamiento no es efectivo ya que no logra remover los metales extraídos por la espuma. Por lo cual se requiere una solución ácida más fuerte para arrastrarlos de tal forma que se pueda regenerar el composito. Esto indica que los cationes están fuertemente atraídos por los sitios activos del material composito y sugiere que este se comporta como una

columna de intercambio catiónico, en las que la capacidad de desplazamiento de los cationes sigue el orden:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Teniendo en cuenta que adicional al pH, la fuerza iónica es otro factor importante que afecta la retención. La fuerza iónica se estima por medio de la siguiente ecuación y se observa que la masa y la carga tanto neta como efectiva afectan la capacidad de retención (Sanchez & Sanz, 1985).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i Z_i^2)$$

**Tabla 14.** Concentración de metales luego del proceso de regeneración

<i>Muestra</i>	<i>Concentración (ppm)</i>		
	<i>Hierro</i>	<i>Zinc</i>	<i>Cadmio</i>
<i>Muestra</i>			
<i>modelo</i>	130	100	100
<i>inicial</i>			
<i>Muestra</i>			
<i>modelo</i>	117	40	93
<i>tratada</i>			
<i>Lavado con</i>			
<i>agua</i>	3	2	0
<i>acidulada</i>			
<i>Lavado con</i>			
<i>agua</i>	0	0	0
<i>desionizada</i>			

También se estudió la capacidad de saturación del material. Para esto, se preparó una columna con 300 mg de composito C-50 por la cual se hicieron circular 5 mL de muestra con 100 ppm de cada metal. Luego se llevó la columna a la estufa por dos horas a 60 °C para secarla y después se hicieron circular nuevamente otros 5 mL de la muestra mencionada. Este procedimiento se realizó para tres ciclos y al finalizar el proceso de extracción se encontró que la capacidad disminuía alrededor de un 20% para el hierro y un 35% para el zinc (Tabla 15). Lo cual indica que en estos niveles de concentración el material no se satura y puede ser reutilizado antes de someterlo al proceso de regeneración.

**Tabla 15.** Capacidad de remoción de las espumas luego de varios ciclos de uso

<i>Ciclo de uso</i>	<i>mg Fe / g espuma</i>	<i>mg Zn / g espuma</i>	<i>mg Cd / g espuma</i>
1	76.7	200.0	30.2
2	63.4	153.7	22.6
3	58.7	128.1	19.6

El análisis de los resultados obtenidos permitió escoger el composito C-50 (conteniendo 0.4 mL [BMIM][BF<sub>4</sub>] / g espuma) como la mejor opción para el tratamiento de extracción de las muestras de río. Además, se determinó que el pH se debe ajustar a 3 para la extracción del hierro y a 1 para la remoción del cadmio y el zinc.

#### 7.4 Análisis de las pruebas de remoción en muestra real

Inicialmente, se realizó un análisis preliminar para conocer que metales estaban presentes y en que concentración; ya que al tratarse de una muestra de río todos los metales se encuentran muy diluidos. No se detectó cadmio pero el hierro y el zinc se encontraron en concentraciones de 4.16 y 0.86 ppm, respectivamente. En vista de lo anterior, se plantearon dos métodos para aumentar la concentración de los metales de interés en la muestra: por evaporación del solvente y por enriquecimiento de la muestra.

**7.4.1 Pruebas de remoción sobre la muestra concentrada por evaporación.** En la tabla 16 se registra la capacidad de remoción determinada para el hierro y para el zinc a pH 1 y a pH 3, además se muestran otros metales que fueron removidos durante este proceso, puede apreciarse que efectivamente el material extrae cationes como el  $K^+$  con gran eficiencia, así como iones  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  que se encontraban en el agua de río concentrada. Los resultados obtenidos confirman la importancia del pH, pues un pequeño cambio en la acidez del medio afecta drásticamente el rendimiento de remoción. Asimismo, se observa una disminución en las capacidades de extracción en esta muestra con respecto a los obtenidos en las muestras modelo y esto se debe principalmente a que en las muestras reales había diversos iones en solución que compitieron por los sitios activos.

**Tabla 16.** *Capacidad de extracción del compuesto en una muestra de agua de río concentrada*

<i>pH 1</i>		<i>pH 3</i>	
<i>Elemento</i>	<i>mg[metal] / g espuma</i>	<i>Elemento</i>	<i>mg[metal] / g espuma</i>
<i>Fe</i>	<i>42.9</i>	<i>Fe</i>	<i>48.0</i>
<i>Zn</i>	<i>173.9</i>	<i>Zn</i>	<i>21.7</i>
<i>K</i>	<i>72.3</i>	<i>K</i>	<i>159.5</i>
<i>Ca</i>	<i>93.3</i>	<i>Ca</i>	<i>-</i>
<i>Ni</i>	<i>65.3</i>	<i>Ni</i>	<i>117.6</i>
<i>Rb</i>	<i>182.0</i>	<i>Rb</i>	<i>-</i>
<i>Sr</i>	<i>106.7</i>	<i>Sr</i>	<i>13.0</i>

**7.4.2 Análisis del proceso de extracción sobre la muestra enriquecida.** La otra estrategia que se llevó a cabo fue el enriquecimiento de la muestra con 25 ppm tanto de hierro como de zinc. En la Tabla 17 se muestran los resultados obtenidos durante el proceso de remoción a pH 1 y 3. Al comparar los rendimientos de remoción adquiridos por este método para los iones hierro y zinc se observa un incremento con respecto al método por evaporación, sin embargo se presenta una disminución en la capacidad de extracción para los otros iones metálicos; lo

cual indica que cuando se evapora la muestra se altera la matriz, ya que se están concentrando los demás iones y por esta razón la capacidad de extracción del hierro y el zinc es menor.

**Tabla 17.** Capacidades de extracción por el método de enriquecimiento

<i>pH 1</i>		<i>pH 3</i>	
<i>Elemento</i>	<i>mg[metal] / g espuma</i>	<i>Elemento</i>	<i>mg[metal] / g espuma</i>
<i>Fe</i>	79.8	<i>Fe</i>	95.4
<i>Zn</i>	189.6	<i>Zn</i>	162.7
<i>K</i>	29.2	<i>K</i>	82.8
<i>Ca</i>	30.4	<i>Ca</i>	-
<i>Ni</i>	-	<i>Ni</i>	-
<i>Rb</i>	166	<i>Rb</i>	-
<i>Sr</i>	7.06	<i>Sr</i>	-

Como pudo apreciarse en estos análisis de la muestra de río, el material preparado se podría emplear para desionizar aguas como las de formación de la industria del petróleo así como para extraer metales tóxicos de aguas contaminadas.

## 8. Conclusiones

- La caracterización estructural de los materiales obtenidos permitió verificar que se obtuvieron compositos de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Así mismo, el análisis de las espumas de PU indicó que las cadenas poliméricas se encuentran entrecruzadas y que la inmovilización del [BMIM][BF<sub>4</sub>] se da a través de la formación de puentes de hidrógeno.
- Las espumas obtenidas con mayor cantidad de LI presentaron una apariencia más compacta, con poros de menor tamaño distribuidos homogéneamente, como fue evidenciado en las micrografías de SEM.
- La caracterización térmica de los compositos basados en espuma de poliuretano y [BMIM][BF<sub>4</sub>] permitió establecer que son estables hasta 180 °C y se comportan como solidos flexibles a la temperatura a la cual fueron empleados.
- Se obtuvo el mayor rendimiento de remoción de metales en muestras de agua utilizando el composito con 50% del líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>] y ajustando el pH del agua a 3 para la extracción del hierro y a 1 para la remoción del cadmio y zinc.

- Es posible emplear compositos tipo espuma basados en poliuretano y el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>] para la extracción de metales de muestras acuosas con capacidades de remoción de 95.4 y 189.6 mg/g espuma para el hierro y el zinc, respectivamente.

## 9. Recomendaciones

Para mejorar los rendimientos de remoción de los metales estudiados se recomienda emplear otros líquidos iónicos como cloruro de metiltriocetilamonio [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] o tetrafluoroborato de 1-metil-3-octil-imidazolio [omim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

Se recomienda emplear agua fuertemente acidulada e incrementar el tiempo de contacto con el composito para lograr su regeneración.

Los compositos basados en líquidos iónicos inmovilizados sobre poliuretano son eficientes en procesos de extracción de metales presentes en muestras acuosas, por lo cual se recomienda seguir experimentando en esta área de investigación estudiando otros líquidos iónicos que permitan extraer otros metales.

### Referencias

- Abbott, A. P., Frisch, G., Hartley, J., & Ryder, K. S. (2011). Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chem.*, *13*(3), 471–481. <https://doi.org/10.1039/C0GC00716A>
- Aduvire, O. (2006). Drenaje Ácido de Mina. Generación y Tratamiento. *Instituto Geológico Y Minero de España*, 51.
- Araújo, S. V., Rocha, B. S., Luna, F. M. T., Jr, E. M. R., Azevedo, D. C. S., & Jr, C. L. C. (2011). Short communication FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. *Fuel Processing Technology*, *92*(5), 1152–1155. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.026>
- Argiropoulos, G., & Catrall, R. (1998). The study of a membrane for extracting gold (III) from hydrochloric acid solutions. *Journal of Membrane Science*. *138*(2), 279–285. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00235-4)
- Argota, G., H, G. Y. A., Fimia, R., & Iannacone, J. (2012). Desarrollo y bioacumulación de metales pesados en *Gambusia punctata* ( Poeciliidae ) ante los efectos de la contaminación acuática. *Revista Electrónica de Veterinaria*, *13*, 1–12.
- ASTM. (1986). Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids. ASTM International.
- Aznar, J. (2002). Recursos mundiales. *Recursos mundiales* (pp. 28–30). Madrid: Ecoespaña.
- Bhadeshia, H. K. D. H. (1997). Differential scanning calorimetry. *Life Sciences*, *61*(9), 909–923.

- Blitz-Raith, A. H., Paimin, R., Cattrall, R. W., & Kolev, S. D. (2007). Separation of cobalt(II) from nickel(II) by solid-phase extraction into Aliquat 336 chloride immobilized in poly(vinyl chloride). *Talanta*, *71*(1), 419–423. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.017>
- Bradaric, C., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A., & Zhou, Y. (2003). Industrial Preparation of Phosphonium Ionic Liquids. *Green Chem*, *5*, 143–152.
- Bradaric, C. J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A. J., & Zhou, Y. (2003). Phosphonium Ionic Liquids. *The Strem Chemiker*, *20*, 2–11.
- Bruker. Bruker AXS GmbH. Retrieved March 24, 2017, from <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/s2-picofox/overview.html>
- Bruker. (2001). Analysis of Heavy Metals in Sewage Samples.
- Callejas, F. R. Tablas de Espectroscopía Infrarroja.
- Chancelier, L., Boyron, O., Gutel, T., & Santini, C. C. (2016). Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids, *4*(1).
- Chavan, A. A., Pinto, J., Liakos, I., Bayer, I. S., Lauciello, S., Athanassiou, A., & Fragouli, D. (2016). Spent Coffee Bioelastomeric Composite Foams for the Removal of Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> from Water. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *4*(10), 5495–5502. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01098>
- Chemical Book. 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. Retrieved March 24, 2017, from [http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB1381191.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1381191.htm)

Chum, H. L., Koch, V. R., Miller, L. L., & Osteryoung, R. A. (1975). Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *Journal of the American Chemical Society*, 97(11), 3264–3265. <https://doi.org/10.1021/ja00844a081>

Clemitsen, I. . (2015). *Castable Polyurethane Elastomers*. (C. Press, Ed.) (2nd ed.).

Dave, V. J., & Patel, H. S. (2017). Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.08.001>

DÁVILA, C. O. M. P., & CAMACHO, A. A. QUÍMICA VERDE, la química del nuevo milenio.

Dent, A. J., Seddon, K. R., & Welton, T. (1990). The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids{,} as determined by EXAFS. *J. Chem. Soc.{,} Chem. Commun.*, (4), 315–316. <https://doi.org/10.1039/C399000000315>

Devlin, T. (2004). *Bioquímica: libro de texto con aplicaciones clínicas*. (E. Reverté, Ed.) (4th ed.). España.

Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & Yoo, C. K. (2016).

Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>

Díaz, J. C., Martínez, R., & Barrero, R. (2012). Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados. *REVISTA ION*, 25(2012), 1–42.

- El Mai, H., & Hafida. (2014). Técnicas de preconcentración en el análisis de metales traza. Fraccionamiento químico en el control de la contaminación metálica de la bahía de Tánger. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10498/16999>
- Erazo, M., & Cárdenas, R. (2013). Ecología: Impacto de la problemática ambiental actual sobre la salud y el ambiente. ECOE EDICIONES (Ed.), *Ecología: Impacto de la problemática ambiental actual sobre la salud y el ambiente* (1st ed., pp. 104–105). Bogotá.
- Fernández, M., Longaray, F., Aquino, A., Borges, J., Dalla, F., Menezes, S., Ligabue, R., Einloft, S. (2014). Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392(October), 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.007>
- Fontàs, C., Palet, C., Salvadó, V., & Hidalgo, M. (2000). A hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier for rhodium (III) transport and preconcentration. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 131–139.
- Franco-Vega, A., Palou, E., Ramírez-Corona, N., López-Malo, A., Hanabusa, K., Suzuki, M., Aparicio, S., Alcalde, R., Romero, G. (2014). Líquidos iónicos : una alternativa “verde” para procesos de extracción en la industria de alimentos. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 8(1), 15–26. <https://doi.org/10.1038/pj.2014.64>
- Grasso, V. (1977). *A study of rigid polyurethane foam* (2nd ed.).
- Gregorí, B. S., Guerra, M., Mieres, G., Alba, L., Brown, A., Rangel, N., Sosa, M., De la Hoz, Y. (2008). Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopía FTIR Y RMN ( <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C ). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9(4), 377–388. Retrieved from <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/JUL08/gregori.pdf>

- Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S., & Carper, W. R. (2006). Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 124(1–3), 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2005.08.004>
- Hernández-fernández, F. J., & Lozano-blanco, L. J. (2011). Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. *Investigación ETSII*, (May), 66–68.
- Holbrey, J. & Rogers, R. (2002). Green chemistry and ionic liquids: Synergies and ionies. *ACS Symposium Series 818, Ionic Liquids Industrial Applications to Green Chemistry*, 2–14.
- Hoof, B. Van, & Herrera, C. M. (2017). La evolución y el futuro de la producción más limpia en Colombia. *Revista de Ingeniería*, 26(2007), 2017.
- IDEAM. INSTRUCTIVO PARA LA TOMA DE MUESTRAS DE AGUAS RESIDUALES (2007). Colombia: IDEAM.
- Jiménez, B. (2001). Contaminación del agua. Limusa Noriega Editores (Ed.), *La Contaminación Ambiental en México* (pp. 48–82). México.
- Kozonoi, N., & Ikeda, Y. (2007). Extraction Mechanism of Metal Ion from Aqueous Solution to the Hydrophobic Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Nonafluorobutanesulfonate. *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly*, 138(11), 1145–1151. <https://doi.org/10.1007/s00706-007-0727-x>
- Kro, P. (2007). Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, 52, 915–1015. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>

- Liu, Y., Guo, L., Zhu, L., Sun, X., & Chen, J. (2010). Removal of Cr(III, VI) by quaternary ammonium and quaternary phosphonium ionic liquids functionalized silica materials. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 108–114. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.012>
- Marcilla, R., & Mecerreyes, D. (2005). Líquidos Iónicos: Fascinantes Compuestos para la Química del Siglo XXI. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 2, 22–27.
- Matthews, R. P., Ashworth, C., Welton, T., & Hunt, P. a. (2014). The impact of anion electronic structure: similarities and differences in imidazolium based ionic liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 26(28), 284112. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/28/284112>
- Mazo, P., López, L., Restrepo, D., & Rios, L. (2010). Síntesis y caracterización de adhesivos reposicionables de poliuretano dispersos en agua, obtenidos a partir de aceite de castor maleinizado. *Polímeros*, 20(2), 134–140. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000022>
- Ministerio de agricultura. Decreto 1594 del 26 de Junio de 1984, Pub. L. No. 1594, (1984). Colombia: Ministerio de agricultura.
- Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible. (2015). RESOLUCION 0631. Colombia.
- Mudhaffar, B., & Salimon, J. (n.d.). Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. *Journal of Applied Sciences*, 10(15), 1545–1553.
- Muñoz, G. (2014). *Obtención y caracterización de materiales poliméricos a partir de aceite de ricino*. Universidad ICESI.

- Navarro-Aviñó, J. P., Aguilar Alonso, I., & López-Moya, J. R. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas*, 16(2), 10–25. <https://doi.org/10.7818/re.2014.16-2.00>
- NIEMAN, T., HOLLER, F., & SKOOG, D. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. (McGraw Hill, Ed.) (5th ed.). España.
- Orgel, L. (2003). Radios iónicos y estabilidad de compuestos de los metales de transición. In Editorial Reverté (Ed.), *Introducción a la química de los metales de transición* (pp. 50–51). España.
- Papaiconomou, N., Lee, J.-M., Salminen, J., von Stosch, M., & Prausnitz, J. M. (2008). Selective Extraction of Copper, Mercury, Silver, and Palladium Ions from Water Using Hydrophobic Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(15), 5080–5086. <https://doi.org/10.1021/ie0706562>
- Patel, V. R., Dumancas, G. G., Viswanath, L. C. K., Maples, R., & Subong, B. J. J. (2016). Castor oil: Properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. *Lipid Insights*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.4137/LPI.S40233>
- Patricia, A., Mejía, R., Arango, Á., Luis, R., & Garcés, F. (2006). La Electrocoagulación : retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *Producción + Limpia*, 1, 58–77.
- Pérez de los Ríos, A. (2007). *Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas*. Universidad de Murcia. Retrieved from <http://tdx.cat/handle/10803/10937>
- Perez De Los Rios, A., F.J, H., Sanchez, S., Lozano, L., Moreno, J. & Godinez, C. (2010). Selective Separation of Zn(II) and Fe(III) from Acidic Media Using Ionic Liquids as Sole Extraction Agents. *Chem. Eng. Transactions*, 21, 625–630.

- Regel-rosocka, M., & Wisniewski, M. (2011). Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions. S. Handy (Ed.), *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology* (pp. 375–398). InTech, Chapters published. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63257-9.00004-3>
- Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes. (2013a). Cadmio ( Cd ). España: Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente.
- Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes. (2013b). Zinc ( Zn ). España: Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente.
- Revilla, E., & Pedro, C. (2009). Contaminación por metales pesados. *Revista Científica Ciencia Médica*, 12(1), 45–46.
- Ríos, A., Hernández-Fernández, F. J., Lozano, L. J., Ginestá, A., Sánchez, S., Larrosa, A., García, D., Godinez, C. (2011). Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos. *Jornadas de Introduccion a La Investigacion de La UPCT*, (3), 29–31.
- Rooney, D., Jacquemin, J., & Gardas, R. (2010). Thermophysical Properties of Ionic Liquids. In B. Kirchner (Ed.), *Ionic Liquids* (pp. 185–212). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/128\\_2008\\_32](https://doi.org/10.1007/128_2008_32)
- ROTH. (2016). Ficha de datos de seguridad del aceite de ricino. México. Retrieved from [https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/4/SDB\\_4702\\_MX\\_ES.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/4/SDB_4702_MX_ES.pdf)
- SALVADOR, A. R. (2008). LÍQUIDOS IÓNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE : UN NUEVO MEDIO PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales*, 102, 79–90.

- Sanchez, P., & Sanz, A. (1985). Generalidades sobre electrolitos. In *Química analítica básica* (pp. 20–23). Valladolid.
- Sánchez Montero, J. M., & Alcántara León, A. R. (2007). IX. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. *Departamento de Química Orgánica Y Farmacéutica de La Universidad Complutense.*, 27. <https://doi.org/es/monoranf.v0i0.605>
- Scheffler, T., & Huseey, C. (1984). Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methylethylimidazolium chloride ionic liquid. *Inorg. Chem.*, 23, 1926–1932.
- Scheffler, T., Huseey, C., Seddon, K., Kear, C., & Armitage, P. (1983). Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate (2-) and hexachloromolybdate (3-). *Inorg. Chem.*, 22, 2099–2100.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012). *La evaluación del impacto ambiental* (2nd ed.). México.
- Secretaria distrital de ambiente. Resolución 3180, Pub. L. No. 3180, 1 (2008). Colombia.
- Seymour, R. (202AD). *Introducción a la química de los polímeros*. (Editorial Reverté, Ed.) (1st ed.). Barcelona.
- Sharpe, A. (1993). Elementos de transición de la segunda y tercera series. Editorial Reverté (Ed.), *Química inorgánica* (pp. 731–733). España.
- Shimojo, K., & Goto, M. (2004). Solvent Extraction and Stripping of Silver Ions in Room-Temperature Ionic Liquids Containing Calixarenes. *Analytical Chemistry*, 76(17), 5039–5044. <https://doi.org/10.1021/ac049549x>

- Singh, Reena; Gautam, Neetu; Mishra, Anurag and Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 43(3), 246–253. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>
- Skarmoutsos, I., Dellis, D., Matthews, R. P., Tsuzuki, S., Tokuda, H., & Mikami, M. (2007). Theoretical analysis of the hydrogen bond of imidazolium C2-H with anions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(34), 4780–4784. <https://doi.org/10.1021/jp209485y>
- Skarmoutsos, I., Dellis, D., Matthews, R. P., Welton, T., & Hunt, P. A. (2012). Hydrogen Bonding in 1-Butyl- and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(16), 4921–4933. <https://doi.org/10.1021/jp209485y>
- STANDARD REFERENCE DATA NIST. (n.d.). Triethanolamine. Retrieved from <https://www.nist.gov/srd>
- Stojanovic, A., & Keppler, B. K. (2012). Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. *Separation Science and Technology*, 47(2), 189–203. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.620587>
- Sugden, S., & Wilkins, H. (1929). CLXVII.-The parachor and chemical constitution. Part XII. Fused metals and salts. *J. Chem. Soc.*, (0), 1291–1298. <https://doi.org/10.1039/JR9290001291>
- Survilien\,e, S., Eugénio, S., & Vilar, R. (2011). Chromium electrodeposition from [BMIm][BF4] ionic liquid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(1), 107–114. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0218-3>
- Taj, S., Munawar, M., & Khan, S. (2007). Natural fiber-reinforced polymer composites. *Proc. Pakistan Acad. Sci*, 44, 129–144.

- Thomas, S., & Pothan, L. A. (2009). *Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: From Macro to Nanoscale*. (Des Archives Contemporaines ; Old City, Ed.). Paris; Philadelphia.
- Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, Á., Camargo, D. C., & Navas, D. (2011). Caracterización físico-mecánica, térmica y morfológica de polímeros de redes interpenetradas con base en poliuretano obtenido a partir de aceite de ricino y almidón modificados/polimetilmetacrilato (PMMA). *Polímeros*, 21(4), 293–298. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000050>
- Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, Á., & Cheng, Z. (2009). Determinación de la densidad de entrecruzamiento de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación. *Polímeros*, 19(1), 14–21. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000100008>
- Valverde, J. M. L. (2008). *EFECTO DEL PRETRATAMIENTO DE BIOMASA PROCEDENTE DE UN HÁBITAT EUTROFIZADO SOBRE LA BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- Vargas, C. (2009). *Preparación De Imidazolatos Y Sus Derivados Por Rutas Solvotermales. Caracterización Estructural*. Instituto Politécnico Nacional.
- Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., & Vázquez, V. (2015). Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *Afinidad*, 73(573), 43–49.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Griffin, S. T., Hartman, D. H., & Rogers, R. D. (2001). LIQUID/LIQUID EXTRACTION OF METAL IONS IN ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS. *Separation Science and Technology*, 36(5–6), 785–804. <https://doi.org/10.1081/SS-100103620>

- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., & Sheff, S. (2002). Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  : Synthesis , Characterization , and Extraction Studies. *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2523–2529.
- Wang, C., Zheng, Y., Xie, Y., Qiao, K., Sun, Y., & Yue, L. (2015). Synthesis of bio-castor oil polyurethane flexible foams and the influence of biotic component on their performance. *Journal of Polymer Research*, 22(March 2016), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0782-7>
- Wei, G.-T., Yang, Z., & Chen, C.-J. (2003). Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 488(2), 183–192. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00660-3](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00660-3)
- Wei, G. ., Chen, C. ., & Yang, Z. (2003). Studies on Liquid-Liquid Extraction of Copper Ion with Room Temperature Ionic Liquid. *Journal of Chinese Chemical Society*, 50, 1123–1130.
- Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., & Hussey, C. L. (1982). Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21(3), 1263–1264. <https://doi.org/10.1021/ic00133a078>
- Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc.,} Chem. Commun.*, (13), 965–967. <https://doi.org/10.1039/C39920000965>

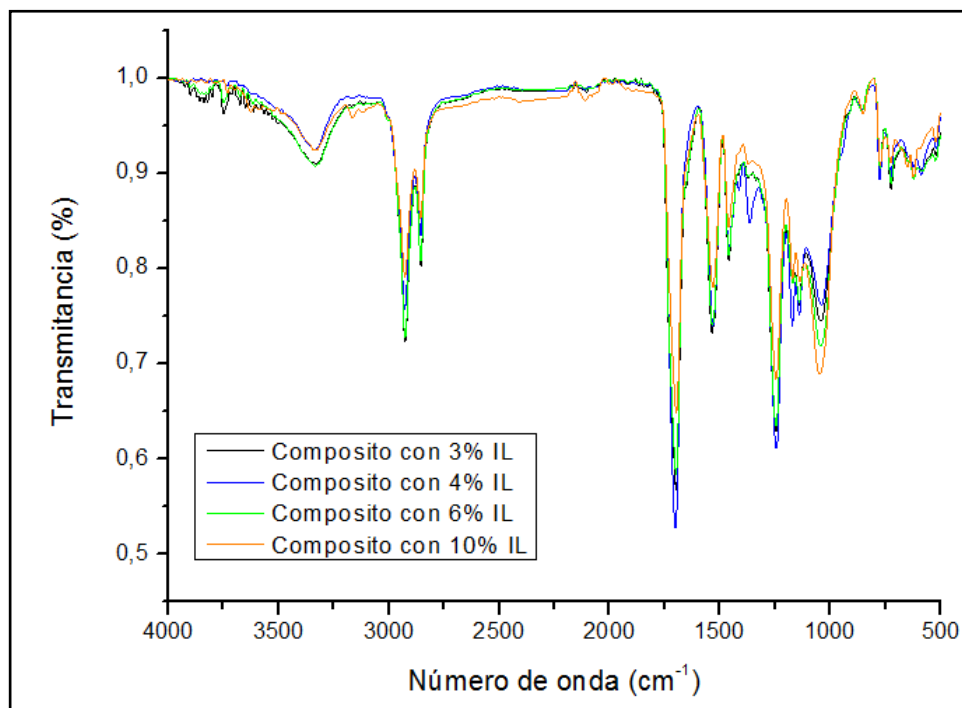
## Apéndices

*Apéndice A. Señales características del espectro IR del TCO y sus precursores*

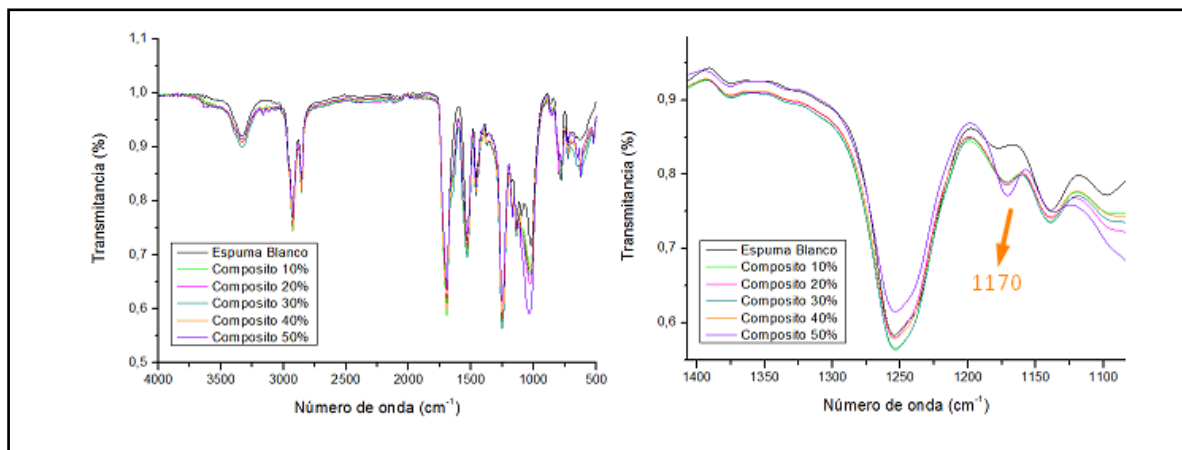
Asignación	TEA	CO	TCO
O-H Str.	3313	3375	3365
C-H Est. (R-CH=CH-R)	-	3008	3006
Est. asim. CH <sub>2</sub> (-OCH <sub>2</sub> -)	2948	-	-
Est. sim. C-H (-CH <sub>2</sub> -)	-	2924	2925
Est. sim C-H	2876	2854	2854
C-H Str. (N-CH <sub>2</sub> )	2817	-	2807
Est. C=O	-	1742	1734
Est. C=C	-	-	-
C-H asym. Deformación	1451	1460	1459
C-H asym. Deformación	1408	1410	1400
Def. sim. C-H (-COO- CH <sub>3</sub> )	-	1373	1373
Def sim. C-H (-N-CH <sub>2</sub> -)	1359	-	-
Est. C-N	1283	1272	1279
Def. C-H (-CHOH)	1247	1238	1242

Est. C-N	1152	1164	1170
(Amina alif. terciaria), vibración C-C			
Est. C-O	1067	1093	1073
Est. C-O, C-N	1029	1037	1037
Est. C-O	-	967	968
(Esteres alifáticos)			
Est. C-N	907	-	910
Vibración esqueleto C-C	878	860	876
Def. fuera del plano C-H	-	-	-
Vibración esqueleto C-C	727	723	724
R-CH=CH-R	-	-	-
Def. en el plano C-CO	-	-	-
Vibración esqueleto C-C	530	-	-

*Apéndice B. Espectro IR de los compositos con diferente proporción de [BMIM][BF<sub>4</sub>]*



*Apéndice C. Comparación de la espuma blanco y cada uno de los compositos sintetizados*

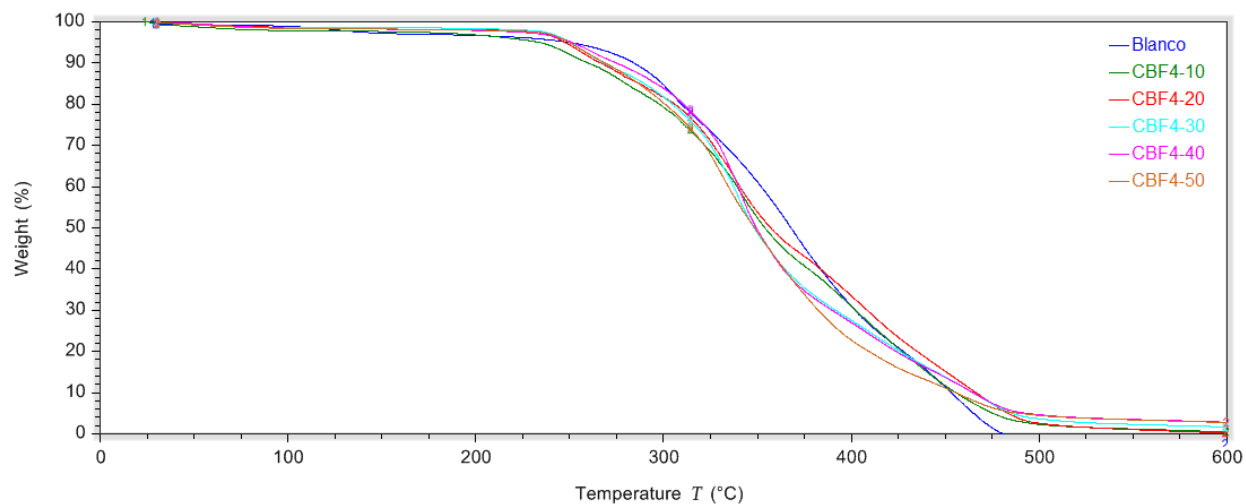


*Apéndice D. Señales características del espectro IR del [BMIM][BF<sub>4</sub>, EB, C-10, C-2°, C-30,**C-40 y C-50*

<b>Asignación</b>	<b>LI</b>	<b>EB</b>	<b>C-10</b>	<b>C-20</b>	<b>C-30</b>	<b>C-40</b>	<b>C-50</b>
Est. O-H, Uretano N-H	-	3334	3333	3333	3333	3333	3333
Est. asim. CH <sub>3</sub> HCH	3162	-	3170	3164	3164	3165	3164
Est. Asim. Etil HCH	3121	3116	3116	3114	3114	3116	3120
Est. C-H (R-CH=CH-R)	-	3011	3012	3012	3012	3012	3009
Est. N <sup>+</sup> -H Sales	2964	-	2957	2957	2957	2957	2958
Est. sim. y asim. C-H (CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub> )	2937 2876	2925 2854	2926 2854	2927 2855	2927 2855	2926 2854	2927 2855
Est. uretanos libres C=O, C=N	-	1761	1759	1759	1759	1758	1559
<b>Est. C=O - -NH</b> Uretanos	-	1693	1694	1694	1694	1694	1694
Est. C=O (Amida 3°)	-	1667	1668	1670	1669	1670	1671
<b>Est. C=N, C=C</b> <b>(Imidazol)</b>	1629	-	1645	1642	1644	1642	1641
<b>Imidazolio C-N, C-C</b>	1600	1601	1601	1601	1601	1601	1601
N-H aminas	1571	1530	1532	1532	1533	1532	1532
Def. asim. C-H, C-N uretano	1465	1461	1461	1461	1461	1461	1462
Vibración C-H de CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	-	1441	1440	1440	1440	1440	1439
Est. CC, (N)CH <sub>2</sub> y (N)CH <sub>3</sub> CN	1431	1411	1414	1414	1412	1412	1410
Def. asim. C-H	1385	1374	1374	1374	1374	1374	1375
Est. CC, (N)CH <sub>2</sub> y (N)CH <sub>3</sub> CN	1338	1332	1329	1329	1329	1337	1335
Est. C-N	1285	1253	1253	1253	1253	1253	1253
Est. C-N aminas, Def. C-C	1169	1177	1170	1170	1170	1170	1170
Flexión CH <sub>3</sub>	-	1139	1138	1138	1138	1138	1139

Est. sim. CC, NCH <sub>3</sub>	1115	1097	1096	1096	1095	1096	1096
Est. C-N, C-O	1031	1018	1027	1024	1027	1027	1034
NC(H)N CH	950	910	913	913	913	913	913
Vibración esqueleto C-C	848	868	864	860	861	864	849
Def. C-H fuera del plano, flexión asim. HCCH	-	797	797	797	797	798	798
C-C vibración esqueleto, Est. Sim. Ester C-O	-	726	726	726	726	726	727
Vibración CH de C=C	652	-	651	651	652	651	651
Flexión simétrica fuera del plano CH <sub>2</sub> (N), Est. CH <sub>3</sub> (N) CN	622	-	623	623	623	623	623

*Apéndice E. Curvas termogravimétricas de los composites de espuma y [BMIM][BF<sub>4</sub>],*



*Apéndice F. Curvas de Tg obtenidas por DSC para la espuma de PU y sus compositos*

