

Evaluación de Biocompositos Basados en Poliuretano y el Líquido Iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>] en la  
Extracción de Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> de Soluciones Acuosas

Johan Daniel Cancino Acevedo

Trabajo de Grado para Optar el título de Químico

Directora

Luz Ángela Carreño Díaz

Química, Esp., M.Sc., Ph.D

Co-Directora

Marisol Fernández Rojas

Química, M.Sc.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

**DEDICATORIA**

A mis padres Arturo y Emilse que me apoyaron en este camino por cumplir mis ambiciones

A mis hermanos Carlos y Juan por sus cuidados y compañía

A todos mis compañeros de carrera, que juntos compartimos victorias y derrotas.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres Arturo y Emilse, que siempre estuvieron presentes dándome lo mejor a lo largo de mi carrera universitaria

A la profesora Luz Ángela Carreño y Marisol Fernández, por estar presentes brindando todo el apoyo, orientación y colaboración a lo largo de este proyecto.

A mis compañeros de laboratorio Félix y Sheylla por su amistad, paciencia y compañerismo en los múltiples pasos que vivimos juntos.

A Lucia y Lyda quienes siempre estuvieron disponibles en los análisis realizados.

**Tabla de Contenido**

Introducción .....	15
1. Objetivos.....	17
1.1 Objetivo General .....	18
1.2 Objetivos Específicos .....	18
2. Planteamiento del Problema .....	18
3. Justificación.....	21
4. Marco Teórico .....	22
4.1 Metales Pesados .....	22
4.1.1. Cobalto.....	22
4.1.2 Níquel. ....	23
4.1.3 Manganeso.....	24
4.2 Líquidos Iónicos .....	24
4.2.1 Líquido Iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonyl) imida .....	25
4.3 Biocompositos.....	26
4.3.1 Poliuretano.....	26
4.3.2 Espuma de PU con Aceite de Ricino.....	27
4.4 Análisis de Aguas.....	28
5. Estado del Arte .....	29
6. Parte Experimental .....	31

6.1 Síntesis y caracterización de biocompositos de poliuretano y líquidos iónicos.....	32
6.1.1 Transesterificación del aceite de ricino. ....	32
6.1.2 Determinación de porcentaje de grupos hidroxilo del TCO.....	32
6.1.3 Síntesis de espumas de poliuretano y TCO. ....	33
6.1.4 Síntesis y caracterización del líquido iónico Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio. ...	34
6.1.5 Síntesis y caracterización del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida. ....	35
6.1.6 Síntesis y caracterización de los compositos conformados por espumas de poliuretano, TCO y líquido iónico. ....	36
6.2 Evaluación del proceso de remoción en muestras modelo.....	37
6.2.1 Preparación de soluciones acuosas de metales pesados. ....	37
6.2.2 Ensayos de remoción de espumas blanco en muestras modelo método batch. ....	37
6.2.3 Ensayos de remoción de espumas blanco en muestras modelo trazas método tubular.	38
6.2.4 Evaluación de la capacidad de remoción de metales de los compositos preparados en muestras modelo .....	40
6.2.5 Evaluación de la capacidad de remoción de metales de los compositos en muestras con mezcla de metales en solución.....	40
6.2.6 Ensayo de saturación y reúso del material compuesto en muestras modelo de Ni <sup>2+</sup> . .	40
6.3 Evaluación del proceso de remoción en muestras reales .....	41
6.3.1 Muestreo y preservación de muestras del río de Oro. ....	41

6.3.2 Evaluación de la capacidad de remoción de metales de los compositos en muestras del río de Oro.....	41
6.3.3 Evaluación de la capacidad de remoción de metales de los compositos en muestras enriquecidas del río de Oro.....	42
6.3.4 Evaluación de la capacidad de remoción de los metales $Cr^{3+}$ y $Mn^{2+}$ de los compositos en muestras de agua residual de. ....	42
6.4 Monitoreo de la capacidad de extracción.....	43
6.4.1 Preparación de muestras. ....	44
6.4.2 Configuración del Software SPECTRA y tratamiento de datos.....	46
7. Discusión de Resultados.....	47
7.1 Caracterización estructural de los compositos de poliuretano.....	47
7.1.1 Aceite de ricino.....	47
7.1.2 Caracterización espumas de PU. ....	50
7.1.3 Caracterización del líquido iónico [BMIM][Cl].....	52
7.1.4 Caracterización del líquido iónico [BMIM][NTf2].....	53
7.1.5 Caracterización de espumas con LI. ....	55
7.2 Evaluación del proceso de remoción en muestras modelo.....	58
7.2.1 Análisis de remoción por método Batch.....	59
7.2.2 Análisis de la capacidad de remoción de metales de los compositos por método tubular.....	60
7.2.3 Análisis de la capacidad de remoción de metales de los compositos con LI. ....	61

7.3 Evaluación del proceso de remoción en muestras reales .....	65
7.3.1 Río de Oro .....	65
7.3.2 Aguas residuales de curtiembre.....	68
8. Conclusiones.....	69
9. Recomendaciones .....	70
Bibliografía .....	72

### Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Estructura del LI [BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	25
<i>Figura 2.</i> Transesterificación del Aceite de Ricino(Dave & Patel, 2017)	28
<i>Figura 3.</i> Principio de Funcionamiento del S2PICOFOX modo TXRF	29
<i>Figura 4.</i> Montaje empleado para la síntesis del LI [BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	36
<i>Figura 5.</i> Espuma con líquido iónico en proceso de crecimiento	37
<i>Figura 6.</i> Método tubular con columna rellena de espuma	39
<i>Figura 7.</i> Método tubular para la remoción de metales por parte de la espuma con LI	39
<i>Figura 8.</i> Equipo de TXRF S2PICOFOX	43
<i>Figura 9.</i> Agitación de muestras en Vortex	45
<i>Figura 10.</i> Posicionamiento del líquido en el disco porta muestra	45
<i>Figura 11.</i> Secado de muestras líquidas en discos	46
<i>Figura 12.</i> Espectro IR del TCO comparado con sus precursores CO y TEA, a) Espectro Completo, b) Región entre 4000 y 2000 cm <sup>-1</sup> y c) Región entre 2000 y 500 cm <sup>-1</sup>	49
<i>Figura 13.</i> Espumas sintetizadas en relación a) 1:1,3, b) 1:1,5, c) 1:1,7, d) 1:1,9, e) 1:2,1	50
<i>Figura 14.</i> Espumas sintetizadas variando el agente espumante a) 2%, b) 3%, c) 5% y d) 10%	51
<i>Figura 15.</i> Micrografías FESEM de espuma PU en magnitud 500μm	52
<i>Figura 16.</i> Espectro IR de [BMIM][Cl]	52
<i>Figura 17.</i> Espectro IR del LI [BMIM][NTf <sub>2</sub> ], a) Estructura del LI, b) Espectro Completo, c) Rango entre 4000 y 2500cm <sup>-1</sup> y d) Región entre 2000 y 500cm <sup>-1</sup>	55
<i>Figura 18.</i> Espectro IR del composito PU-LI comparado con sus precursores, a) Espectro Completo, b) Región entre 3500 y 2500 cm <sup>-1</sup> y c) Región entre 2000 y 500 cm <sup>-1</sup>	56

<i>Figura 19.</i> Micrografías FESEM de espuma PU-LI en magnitud 500 $\mu$ m y 100 $\mu$ m respectivamente.....	57
<i>Figura 20.</i> Variación de la concentración de muestras modelos de Co <sup>2+</sup> y Ni <sup>2+</sup> .....	59
<i>Figura 21.</i> Variación de concentración de las muestras modelo de Mn <sup>2+</sup> y Cr <sup>3+</sup> .....	60
<i>Figura 22.</i> Variación de la concentración de muestra modelo de Ni <sup>2+</sup> .....	61
<i>Figura 23.</i> Variación de la concentración en muestras modelo de Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> y Cr <sup>3+</sup> .....	62
<i>Figura 24.</i> Variación de la concentración de iones metálicos en mezcla.....	64
<i>Figura 25.</i> Variación de la concentración de soluciones de Ni <sup>2+</sup> conforme a su remoción porcentual.....	65

**Lista de Tablas**

Tabla 1. <i>Propiedades fisicoquímicas del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>](Geppert-Rybczyńska et al., 2013).</i>	26
Tabla 2 <i>Cantidades empleadas en síntesis de espumas de PU y TCO .....</i>	33
Tabla 3. <i>Método S2PICOFOX para el cálculo de metales en solución a nivel de trazas. ....</i>	47
Tabla 4. <i>Rango de pH para la solubilidad de 5ppm de iones metálicos. ....</i>	58
Tabla 5 <i>Resultados de remoción de Espumas PU-LI en muestras modelo.....</i>	62
Tabla 6. <i>Resultados de remoción de Espumas PU-LI en Muestra Río de Oro.....</i>	66
Tabla 7. <i>Resultados de remoción de Espumas PU-LI en Muestra enriquecida del Río de Oro... </i>	67
Tabla 8 <i>Resultados de remoción de Espumas PU-LI en muestra de Curtiembre.....</i>	68

**LISTA DE ABREVIATURAS**

**LI:** Líquido iónico

**[BMIM][NTf<sub>2</sub>]:** 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida

**HDI:** Diisocianato de hexametileno

**VOC:** Compuestos orgánicos volátiles

**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

**TCO:** Aceite de ricino transesterificado.

**DBTDL:** Dilaurato de dibutil estaño

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

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

**RESUMEN**

**TÍTULO: EVALUACIÓN DE BIOCOSPOSITOS BASADOS EN POLIURETANO Y EL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM][NTf<sub>2</sub>] EN LA EXTRACCIÓN DE Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> Y Ni<sup>2+</sup> DE SOLUCIONES ACUOSAS. \***

**AUTOR: JOHAN DANIEL CANCINO ACEVEDO \*\***

**Palabras Clave:** Aceite de Ricino, Poliuretano, Líquidos Iónicos, BMIM NTf<sub>2</sub>, Remoción de Metales, Manganeso, Cobalto, Níquel.

Dentro de los contaminantes más peligrosos están los metales pesados cuando se encuentran en altas concentraciones. Los líquidos iónicos (LIs) han sido estudiados ampliamente y se les ha probado una alta capacidad y eficiencia en la remoción de analitos dentro de los cuales están los metales pesados. Por su alto costo, hacer extracción con LIs puros es eficiente pero no viable a nivel industrial; es por esto que en los últimos años se vienen estudiando compositos en los que los LIs se inmovilizan en diferentes matrices. En este trabajo se inmovilizó un LI con capacidad comprobada de extracción de metales en una espuma porosa de poliuretano a través de la cual se hizo fluir líquidos contaminados con metales pesados disueltos; el composito efectúa la remoción de metales en solución que interactúan tanto con la espuma como con el LI. Con el objetivo de evaluar el biocomposito más eficiente para esta extracción, se sintetizaron espumas con HDI, diferentes contenidos de aceite de ricino transesterificado y agua como agente espumante, DBTDL como catalizador y aceite de silicona como surfactante. El biocomposito más homogéneo fue caracterizado por espectroscopia infrarroja, su estructura morfológica se evaluó por SEM y se determinó su estabilidad química frente a procesos de lixiviación. El material fue sometido a pruebas de remoción de Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup> en solución acuosa con concentraciones iniciales de 5 mg/L y analizadas por espectroscopia de rayos X de reflexión total, en donde se encontraron capacidades de remoción en 1 sólo ciclo de hasta un 97%, 99%, 96% y 97% respectivamente, además, también se analizó la remoción de estos metales en solución en muestras reales de río y de aguas residuales de curtiembre.

\* **Trabajo de grado para obtener el título de Químico.**

\*\* **Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora, Luz Ángela Carreño Díaz. Codirectora, Marisol Fernández Rojas.**

**ABSTRACT**

**TITLE: EVALUATION OF BIOCOMPOSITES BASED ON POLYURETHANE AND THE IONIC LIQUID [BMIM][NTf<sub>2</sub>] FOR THE EXTRACTION OF Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> AND Ni<sup>2+</sup> FROM AQUEOUS SOLUTIONS. \***

**AUTHOR: JOHAN DANIEL CANCINO ACEVEDO \*\***

**Key Words:** Castor Oil, Polyurethane, Ionic Liquids, BMIM NTf<sub>2</sub>, Heavy Metal Extraction, Manganese, Cobalt, Nickel.

Among the most dangerous pollutants, heavy metals when present in high concentrations tend to be very dangerous. Ionic liquids (ILs) have been studied extensively and have been tested for high capacity and efficiency in the removal of different analytes such as heavy metals. Due to its high cost, extraction with pure ILs is efficient but not viable in an industrial level, this is why in recent years composites have been studied with the ILs immobilized in different matrices. In this work, an IL with proven capacity for metal extraction was immobilized in a porous polyurethane foam, through this foam, heavy metals contaminated liquids were flowed. The composite makes the removal of metals in solution, these ions interact with both the foam and the IL. To evaluate the most efficient biocomposite for this extraction, foams with different transesterified castor oil and water contents were synthesized with HDI, DBTDL as a catalyst and silicone oil as a surfactant. The most homogeneous biocomposite was characterized by infrared spectroscopy, its morphological structure was determined by SEM and its chemical stability was determined with leaching processes. The material was then subjected to removal tests of Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in aqueous solution with initial concentrations of 5 mg/L and analysed by total reflection x-ray spectroscopy, the removal capacities were found in only 1 cycle up to 97%, 99%, 96% and 97% respectively, in addition, the removal of these metals in solution was also analysed in real samples from a river and a tannery wastewater.

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

\*\* **Industrial University of Santander. Science Faculty. Chemistry Department. Director, Luz Ángela Carreño Díaz. Co-Director, Marisol Fernández Rojas.**

## Introducción

La contaminación ambiental, específicamente la contaminación de recursos hídricos es un problema a nivel mundial altamente relevante, cuando se investigan las variables que componen dicha contaminación, frecuentemente se encuentra la agricultura en ellas, los desechos industriales de la explotación de materias primas, como la minería, y los deficientes mecanismos reguladores de estas actividades(Ongley, 1997).

Los mecanismos gubernamentales que controlan de dichas actividades no regulan en su totalidad el uso indiscriminado de precursores químicos como abonos, plaguicidas, ni el uso de metales pesados como mercurio en actividades mineras; estos terminan siendo vertido en aguas cercanas por su fácil solubilidad y falta de control; la contaminación de dichas aguas afecta directamente los ecosistemas acuáticos y las especies presentes en ellos(Eróstegui Revilla, 2009).

Se estima que con la tecnología que se emplea en Colombia, para procesar una tonelada de mineral explotado se usa 1 metro cúbico de agua, indicando un gasto de 31,5 millones de metros cúbicos de agua empleados anualmente, los cuales son vertidos indiscriminadamente en los ríos que alimentan las zonas de explotación. Ciertas empresas como AngloGold Ashanti argumenta que el 60% de las aguas utilizadas son recirculadas, mientras que el restante es tratado, sin embargo, esto aún deja un porcentaje muy alto de agua no tratada que genera una huella hídrica de aproximadamente 464 litros por gramo de oro(Jorge, Salamanca, Leal, Morales, & Montes, 2013).

Los elementos metálicos presentes en ecosistemas acuáticos y terrestres se presentan naturalmente en concentraciones muy bajas, denominadas trazas; algunos de estos son esenciales para el crecimiento de especies, pero en una alta concentración se tornan nocivos. Metales como

el Cadmio, Cobre, Níquel, Cobalto y Zinc, son los que están siendo introducidos por el drenaje ácido de la minería en concentraciones muy altas. En menor medida pero con igual constancia, procesos industriales como procesado térmico de metales y la incineración de residuos o lixiviados, genera residuos solubles en agua que contienen Manganeseo, Mercurio y Cromo, además de los ya mencionados por la minería; todos ellos se convierten en contaminación por escorrentía tanto de aguas superficiales como subterráneas que a su vez conllevan bioacumulación en plantas y animales(Ivan, Rubio, Adolfo, Calderón, & Gualtero, 2015).

Dado el grado de peligrosidad de los residuos y su desbordado incremento y presencia en las fuentes hídricas, la regulación ambiental de vigilancia y control ha aumentado en demanda de los hechos adversos ocurridos en zonas afectadas directamente; sin embargo, pese a la evidencia de la regulación, existen zonas inalcanzables donde aún minería ilegal está sucediendo de manera constante, así mismo como la quema de residuos que ocurre a diario y sin control.

La comunidad científica, las organizaciones ambientales, así como los entes que controlan las industrias que generan contaminación se manifiestan activamente sobre la necesidad de aplicar soluciones para prevenir y remediar dicha problemática; materiales con alta eficiencia de remoción y la aplicación efectiva de las leyes de regulación permitirán una salida de la crisis del agua potable en Colombia(Ivan et al., 2015).

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Desarrollar y optimizar un sistema para la extracción de los iones metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  presentes en soluciones acuosas, a partir de un composito conformado por el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  inmovilizado sobre una matriz de espuma de poliuretano.

### 1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar espumas de poliuretano utilizando como polirol aceite de ricino transesterificado (TCO) con trietanolamina, hexametileno diisocianato (HDI) y aceite de silicona y agua, evaluando las cantidades óptimas de estos dos últimos.
- Soportar el líquido iónico (LI)  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  en la matriz de espuma de poliuretano
- Evaluar las variables de pH, flujo, concentración inicial y mezcla de metales, en el proceso de extracción de iones metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en agua.
- Aplicar las condiciones óptimas establecidas experimentalmente a muestras reales de aguas residuales.

## 2. Planteamiento del Problema

El desarrollo de la tecnología y de la población mundial conlleva consigo un crecimiento industrial, agrícola y minero, dichas actividades desmesuradas han traído ciertas consecuencias por la falta

de estrategias de planeación y manejo de estas. En un afán de obtener un desarrollo económico elevado y satisfacer la demanda de la población en constante crecimiento, estas variables han inducido una vasta cantidad problemas de contaminación que tienen un alto impacto ambiental. Ante esta situación se observa la necesidad de incluir los riesgos ambientales y ecológicos de dichas actividades dentro de los protocolos de los procesos industriales, y así mismo, trabajar arduamente en la incorporación de procesos de remediación ambiental en todos los ecosistemas ya afectados. El agua de la tierra apta para el consumo humano se encuentra en un porcentaje muy pequeño con respecto a la totalidad de fuentes hídricas, sin embargo, las actividades industriales han llevado a la contaminación de estas en un alto porcentaje debido a los desechos y productos no deseados que se generan tras reacciones incompletas o de baja economía atómica; dentro de los mayores contaminantes del agua se encuentran los metales pesados, los cuales tienen un efecto crítico dada su tendencia a la bioacumulación en tejido vegetal y animal, sugiriendo así el alto consumo humano proveniente de diversas fuentes (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2012, pp. 8–11).

Los metales pesados no deberían ser peligrosos para los seres vivos, puesto que algunos de estos se encuentran naturalmente en pequeñas concentraciones, que son necesarias para algunas plantas, sin embargo, cualquier elemento que pueda ser beneficioso para ciertos organismos, en concentraciones excesivas puede llegar a ser tóxico.

En determinado medio, los metales pesados pueden comportarse de diferentes maneras, en el agua, por ejemplo, se encuentran usualmente como coloides, partículas minerales, sólidos en suspensión o cationes y aniones, sus altas concentraciones han traído consecuencias desde el cambio en la alcalinidad del suelo, hasta envenenamiento de especies en contacto directo con afluentes contaminadas; actualmente dicho envenenamiento se da por la bioacumulación de

metales en organismos, que son difíciles de excretar y al mismo tiempo el consumo se hace inevitable para especies que se encuentran en las zonas afectadas(Eróstegui Revilla, 2009).

Ante la problemática de contaminación de afluentes con concentraciones muy altas de metales pesados, se han estudiado y puesto en práctica diferentes procesos con los cuales se pueden remover dichos metales, algunos de estos son: precipitación química(Yu et al., 2018), es decir, reacciones efectuadas con agentes de precipitación que permite la sedimentación de dichos metales; el intercambio iónico(Kozonoi & Ikeda, 2007), donde se usan diferentes tipos de resinas con selectividad específica por metales, capaces de separar los metales del agua y reacciones de óxido-reducción(A. K. Katja Amstaetter, Thomas Borch, Philip Larese-Casanova, 2010; Borch, Kretzschmar, & Campbell, 2009), donde se reducen los compuestos no deseados a otros menos tóxicos o menos solubles. Estas técnicas presentan dificultades y limitaciones de selectividad y rendimiento en los procesos de remoción que se combinan con altos costos(Ernesto & Remtavares, 2008).

De estos métodos, cabe destacar que la extracción con disolventes orgánicos volátiles (VOC) logra remover iones en solución con varias limitaciones, como son la selectividad y el uso de grandes volúmenes de solvente(Qin, Sheth, & Sirkar, 2002). Los disolventes orgánicos son altamente tóxicos y suelen dispersarse fácilmente en el ambiente, generando así no sólo un proceso de extracción de alto costo sino también uno que a su vez genera residuos contaminantes causantes de la degradación de la capa de ozono(Aelion & Conte, 2004); otro aspecto importante es que los procesos que emplean VOC representan el 35% de los compuestos orgánicos volátiles liberados en la atmósfera(Gudena, Rangaiah, & Lakshminarayanan, 2012), dicho valor es bastante significativo por lo cual es necesario buscar tecnologías alternativas para los procesos de remediación, que representen más beneficios que perjuicios (Franco-Vega et al., 2014). Esta

problemática requiere la implementación de métodos de extracción eficientes, económicos y más amigables con el medio ambiente.

### 3. Justificación

La remoción de metales pesados en agua actualmente se lleva a cabo mediante precipitación química (Yu et al., 2018), procesos de oxidación-reducción (A. K. Katja Amstaetter, Thomas Borch, Philip Larese-Casanova, 2010) y solventes orgánicos volátiles (Qin et al., 2002), esta última tiene la gran desventaja de la evaporación, por lo cual se han estudiado alternativas como el uso de fluidos súper críticos y líquidos iónicos (Stojanovic & Keppler, 2011).

Desde el punto de vista de la química verde, los líquidos iónicos tienen ventajas sobre aquellas otras tecnologías empleadas para la remoción de metales pesados, ya que estos son compuestos estables, con presión de vapor muy pequeña y bajos puntos de fusión (Hallett & Welton, 2011); los líquidos iónicos se presentan como agentes de extracción con mayor potencial debido a que es posible diseñar un líquido iónico específico para un determinado ion metálico, que permita obtener porcentajes de remoción más altos (Franco-Vega et al., 2014).

Actualmente, varios estudios se están llevando a cabo empleando líquidos iónicos, en los cuales se investigan las condiciones óptimas para obtener porcentajes de remoción más altos de metales pesados (Hernández-fernández et al., 2010), en general dichas condiciones dependen de cada líquido iónico, pero en su mayoría tienen en común la necesidad de soportar del líquido iónico sobre una matriz capaz de inmovilizarlo (Kozonoi & Ikeda, 2007), gracias a este mecanismo se consigue preparar un material sólido, estable químicamente, fácil de manipular y que puede ser

reutilizado; en estado puro el LI, [BMIM][NTf<sub>2</sub>] ha demostrado buena capacidad de remoción (Hernández-Fernández et al., 2010), en este trabajo, una vez inmovilizado en una espuma de poliuretano se espera que se conserve su capacidad de extracción, o que mejor aún exista una tendencia al aumento de los porcentajes de extracción dada la mayor área de contacto que permite la porosidad del biocomposito preparado.

Los líquidos iónicos anclados para extracción de metales son un campo nuevo el cual tiene poca investigación, por lo cual es necesario profundizar en este tema; investigaciones basadas en la preparación de biocompositos LI-matriz han sido objeto de varias investigaciones que se han venido realizando en el Laboratorio de Química Sostenible de la UIS para la extracción de diferentes analitos, los prometedores resultados obtenidos han permitido la publicación de varios artículos en revistas internacionales con clasificación A1 y A2 (Aquino et al., 2014; Cogollo Valdez et al., 2018; Duczinski et al., 2018; Fernández Rojas et al., 2017).

## 4. Marco Teórico

### 4.1 Metales Pesados

**4.1.1. Cobalto.** El cobalto es un metal ferromagnético de color blanco azulado, encontrado en la superficie de la tierra en forma químicamente combinada; principalmente usado en la preparación de aleaciones magnéticas resistentes, sin embargo tiene una amplia gama de usos como tinta dado su naturaleza coloreada azul cuando está en forma de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; naturalmente sólo se encuentra un isótopo estable, el cobalto-59, sin embargo cobalto-60 es comercialmente

importante dado que es un radioisótopo usado como marcador en la producción de rayos gamma de alta energía (Ministerio de Agricultura, 2013a).

El cobalto es liberado en el medio ambiente por medio de la minería, lo cual genera efectos sobre la salud debido a la toma por parte de plantas y animales que tienen contacto con las aguas contaminadas sobre las cuales, se suele acumular el metal, sin embargo, este no sufre biomagnificación por cadena alimentaria (Nansai et al., 2015).

Se suele analizar este elemento por absorción atómica de llama, fluorescencia de rayos X fluorescencia de rayos X de reflexión total con el equipo S2PICOFOX de Bruker (Hagen Stosnach, 2001).

**4.1.2 Níquel.** El níquel pertenece a los metales de transición, ferromagnético, caracterizado por ser blanco-metálico y de alta resistencia a la corrosión, siempre se ha caracterizado por formar aleaciones resistentes; el níquel actualmente está destinado en su mayoría al acero o superaleaciones empleando hasta un 80% de la producción global, se usa también en galvanizado y construcción de materiales electrónicos de consumo, desde baterías recargables instrumentos de análisis químico (Ministerio de Agricultura, 2013c).

El níquel suele ser liberado en el medio ambiente por las compañías encargadas de manejo de basuras, mediante la incineración de estas, suelen quedar residuos solubles en agua que en contacto de la lluvia, logra arrastrarlos, disolviéndolos y guiándolos hacia las afluentes más cercanas; los excesos de níquel, aunque menos peligrosos que aquellos de cobalto, suelen alterar en gran medida el crecimiento de las plantas (Hu et al., 2017).

Se suele analizar este elemento por absorción atómica con plasma acoplado con variantes de acoplamiento inductivo y fluorescencia de reflexión total con el equipo S2PICOFOX de Bruker(Hagen Stosnach, 2001).

**4.1.3 Manganeso.** El manganeso es un metal gris-metálico duro y quebradizo, con una importancia alta en la industria metalúrgica dada la cantidad de aleaciones que se realizan con este, usado en la producción de aceros, no hay reemplazo para este metal, es decir es netamente necesario para la fabricación, teniendo así una demanda de hasta el 90% del manganeso producido, dado que permite la maleabilidad del acero y la capacidad de trabajo, resultando en una variación de la cantidad de manganeso usado en las aleaciones que depende del uso final del acero producido, sin embargo dentro de sus otros usos están las aleaciones de aluminio y como aditivo en la gasolina sin plomo en forma de metil-ciclopentadienil-tricarbonil de manganeso(Ministerio de Agricultura, 2013b).

El manganeso es introducido en el medio ambiente a través de la quema de combustibles fósiles, las altas concentraciones en agua pueden llegar a ser altamente tóxicas ya que generan una inflamación de la pared celular y deficiencia en los procesos vitales; en las plantas genera abrasamiento de las hojas impidiendo la fotosíntesis, este efecto puede llegar decaer hectáreas completas en muy poco tiempo(Gillispie et al., 2016).

Suele ser analizado por absorción atómica de llama y fluorescencia de rayos X de reflexión total con el equipo S2PICOFOX de Bruker(Hagen Stosnach, 2001).

## **4.2 Líquidos Iónicos**

Los líquidos iónicos son sales en estado líquido, dicha definición está restringida a las sales cuyo punto de fusión está por debajo de los 100°C; como su nombre lo indica, conformados por iones,

un catión orgánico y anión inorgánico usualmente; dichos líquidos son conocidos como “los solventes del futuro” dada la vasta aplicabilidad y selectividad encontrada en los recientes estudios (Broderick, Serban, Mezza, & Bhattacharyya, 2017; Kilpelainen et al., 2007; Sainz Martinez et al., 2018), dentro de los iones orgánicos más comunes se encuentran el 1-etil-3-metilimidazolio [emim] (Yim, Ha, & Lim, 2018) y sus variaciones como el 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] (Fernández Rojas et al., 2017; Kozonoi & Ikeda, 2007), unidos a iones inorgánicos como Cl, (trifluorometilsulfonil) NTf<sub>2</sub> (Bovio, Podesta, Lenardi, & Milani, 2009) y (tetrafluoroborato) BF<sub>4</sub> (Journal et al., 2015).

#### 4.2.1 Líquido Iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonil)

**imida.** El líquido iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>] lo compone un catión orgánico basado en imidazol y un anión inorgánico basado en el bis(trifluorometilsulfonil)imida. El catión imidazolio está unido a una cadena de cuatro carbonos y a un carbono saturado en cada nitrógeno disponible, la carga del catión butilmetilimidazolio se encuentra unida a la carga del grupo imida en el anión, como se muestra en la Figura 1 (Bovio et al., 2009; Geppert-Rybczyńska, Lehmann, Safarov, & Heintz, 2013).

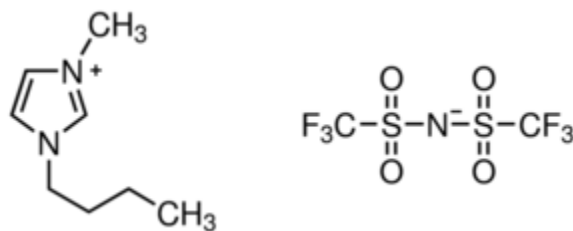


Figura 1. Estructura del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>]

Dicho líquido iónico se caracteriza por ser hidrofóbico y líquido a temperatura ambiente como se muestra en la Tabla 1, así mismo, tiene reportados varios usos efectivos en la extracción de metales en soluciones acuosas (Journal et al., 2015).

Tabla 1.  
*Propiedades fisicoquímicas del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>]* (Geppert-Rybczyńska et al., 2013).

Estado Físico	Líquido
Color	Amarillo Pálido
Peso Molecular	419,36 g/mol
Formula Molecular	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Catión	1-Butil-3-metilimidazolio
Anión	Bis(Trifluorometilsulfonil)imida
Punto de Fusión	-4 °C
Densidad	1,43 g/mL a 20°C
Viscosidad	61,14 cP a 25°C
T°C de Descomposición	439°C

### 4.3 Biocompositos

**4.3.1 Poliuretano.** Los Poliuretanos (PU) son polímeros compuestos de ciertas unidades orgánicas juntas a través de enlaces uretano, estos polímeros al tener unidades orgánicas pueden ser lineales o incluso aromáticos; su obtención se logra a través de la adición múltiple de un poliisocianato (que contiene varios grupos isocianato) a un polioliol (alcoholes con varios grupos hidroxilo) (Pinto, 2010). La mayoría de poliuretanos sintetizados actualmente forman diversas

espumas termoestables y resistentes a la degradación, dado que son derivados del petróleo; acarreado múltiples funciones como revestimientos, adhesivos, sellantes y espumas que juegan un rol vital en diferentes industrias, desde automotor hasta aquellas de construcción; sin embargo, esta espuma de poliuretano derivada del petróleo se convierte en un desperdicio no degradable que contamina y pierde uso y valor al finalizar su vida útil (Schneiderman et al., 2016).

**4.3.2 Espuma de PU con Aceite de Ricino.** Las ventajas de utilizar el aceite de ricino (CO) en la fabricación de las espumas de poliuretano es que este a diferencia de los precursores derivados del petróleo, proviene de una fuente renovable, son biodegradables y más amigables con el ambiente, permitiendo su aplicación, uso y eliminación adecuada.

El Aceite de Ricino se extrae de las semillas de la planta *Ricinus Communis*, dicha semilla contiene casi un 50% de su peso en aceite de alta pureza, es decir, alto contenido de ácido ricinoleico, dicho ácido es un poliol natural que tiene tres grupos hidroxilos; la reacción para formar el polímero requiere un poliol como el CO, sin embargo, con el fin de mejorar dicho proceso, mediante una reacción de transesterificación al Aceite de Ricino con trietanolamina (TEA) se aumenta el número de grupos hidroxilos presentes en la cadena (Peña et al., 2009), como se puede observar en la Figura 2, en donde la estructura del aceite de ricino transesterificado (TCO) contiene un mayor número de grupos hidroxilos, aumentando así el porcentaje de rendimiento en la síntesis de la espuma de poliuretano (Dave & Patel, 2017).

Se ha reportado que las espumas producidas con aceite de ricino sin transesterificación presentan baja elasticidad y resistencia térmica, además de que se forman a partir de reacciones incompletas, dejando residuos no deseados en la espuma (Peña et al., 2009; Wang et al., 2015); la transesterificación del aceite de ricino con trietanolamina (TEA) logra dividir el triglicérido en

monoglicéridos y diglicéridos que se presentan más reactivos ante los grupos NCO dado que tendrán más grupos OH para reaccionar.

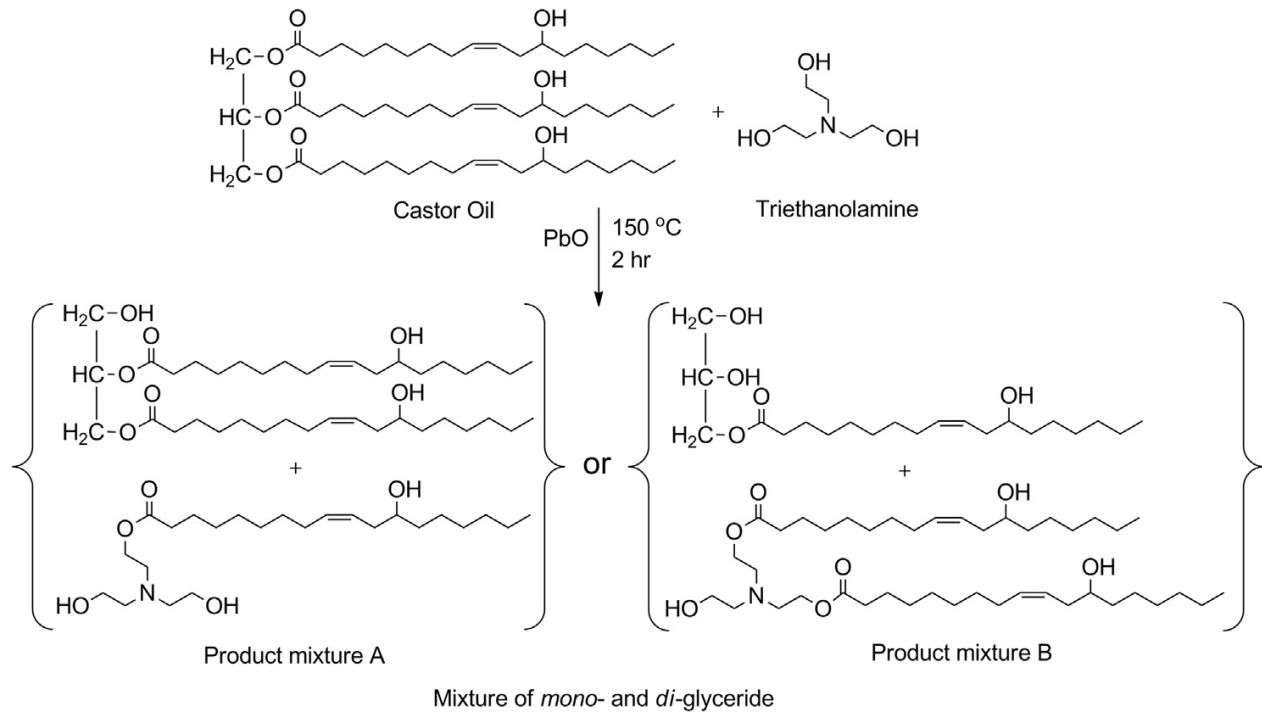
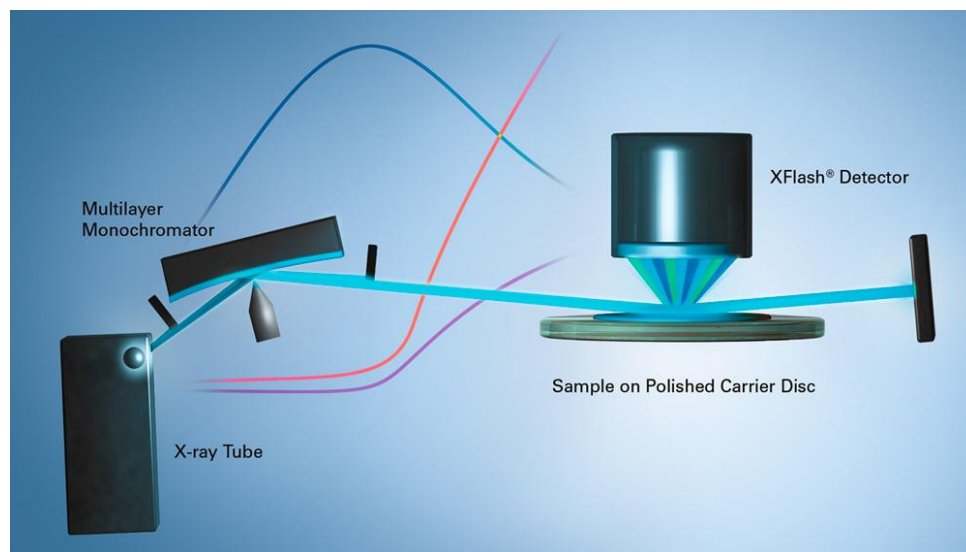


Figura 2. Transesterificación del Aceite de Ricino(Dave & Patel, 2017)

#### 4.4 Análisis de Aguas

La Fluorescencia de rayos-x por reflexión total (TXRF) es el principio que sucede en el equipo S2PICOFOX usado para analizar las muestras líquidas de agua contaminada, el equipo alcanza valores de detección en trazas de  $\mu\text{g/L}$  y  $\text{ng/L}$  y es capaz de analizar elementos entre  $Z=13$  y  $92$ ; el haz de Rayos X monocromático de la fuente que irradia la muestra a un ángulo  $<0.1^\circ$  es totalmente reflejado, la fluorescencia característica de cada elemento es después recibida y analizada en un detector Dispersivo de Rayos X, el esquema básico del equipo se presenta en la Figura 3 (Hagen Stosnach, 2007).

Este instrumento se adapta perfectamente a el tipo de muestra utilizado puesto que es necesaria una cantidad de muestra muy pequeña para realizar el análisis y a su vez se obtienen resultados altamente precisos; se suele aplicar el S2PICOFOX para análisis ambiental de aguas, análisis en comidas, bebidas y suplementos dietarios, control de calidad de sustancias puras y análisis de contaminantes en elementos electrónicos estériles(Stosnach & Gross, 2007).



*Figura 3.* Principio de Funcionamiento del S2PICOFOX modo TXRF

## 5. Estado del Arte

Los líquidos iónicos han estado en la escena científica y bajo investigación desde 1990 junto con la creación de la tendencia de la química verde, este concepto verde nace con el fin de conseguir una química más moderada, planeada, y medida por medio de estrategias y mecanismos de prevención, con el fin de disminuir el impacto ambiental que conlleva la química aplicada a la industria y así mismo, aumentar los rendimientos y porcentajes de obtención de los procesos

realizados(Franco-Vega et al., 2014), el concepto verde está relacionado con los principios que acogen un protocolo químico, considerándolos como ciclos y no lineales, dicho así, se le da importancia a los diferentes factores involucrados en un proceso o reacción, desde la economía atómica hasta el tratamiento de los desechos(Kirchhoff, 2001).

La introducción directa o indirecta como consecuencia de la actividad humana de sustancias, en el aire agua o suelo que puedan ser nocivos para la salud humana o calidad del medio ambiente, como definición de la contaminación según la Unión Europea, coloca zonas con altas concentraciones de metales pesados no naturales en niveles de contaminación bastante altos, debido meramente a causas antropogénicas, es decir, debido a la industria o actividad humana por medio de cualquier tipo de desperdicio o residuo vertido en el medio ambiente(Navarro-Aviñó, Aguilar Alonso, & López-Moya, 2007)

Así mismo con la aparición de la química verde se han realizado una amplia gama de estudios que comprueban los altos niveles de contaminación de todos los tipos de fuentes hídricas en el mundo, por diferentes tipos de contaminantes y agentes externos(Liseth Guzmán, Nava, & Díaz, 2015), lo cual ha traído una mayor concientización de los problemas ambientales actuales, enfocando así a la comunidad científica en el desarrollo de nuevas técnicas de remediación(Betancur, Palacio, Gaviria, & Rueda, 2013; Broderick et al., 2017; Zhou et al., 2015).

Los líquidos iónicos han tenido diferentes aplicaciones, remoción de metales pesados en solución(Shakeela & Rao, 2018), refinamiento de minerales(McCluskey, Lawrance, Leitch, Owen, & Hamilton, 2002) y también tienen un rol importante como catalizadores y solventes en reacciones orgánicas(Meng et al., 2017); estudios como los anteriormente mencionados avivan el

potencial del diseño de un líquido iónico específico para la remoción fina de metales pesados en solución(Rajendran et al., 2011).

Estudios relevantes como los realizados en la Universidad de Viena en 2011 demuestran eficiencias de remoción de metales en solución de hasta un 100%, siendo este el  $\text{Hg}^{2+}$  utilizando el líquido iónico [PR4][Sal] y otras remociones bastante eficientes con el líquido iónico [PR4][MTBA] para las soluciones de  $\text{Ag}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$  con porcentajes de 91% y 97% respectivamente; sin embargo, para Mercurio este presenta un 91%, demostrando así un cambio en la afinidad por el ion metálico dependiendo del catión del líquido iónico(Fischer et al., 2011).

Para la remoción de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  se hicieron estudios en la Universidad Politécnica de Cartagena, España en el 2011 en donde comprueban que la remoción de metales en solución aumenta conforme es mayor la hidrofiliidad de un anión con respecto al mismo catión, en este caso el catión imidazolio [BMIM]<sup>+</sup> se mantuvo en común, la mayor remoción se vio en el líquido iónico [BMIM][Ntf<sub>2</sub>] seguido de [BMIM][Pf<sub>6</sub>] y finalmente [BMIM][BF<sub>4</sub>] coincidiendo con la hidrofobicidad de los iones(Ríos et al., 2011).

Los líquidos iónicos presentan una versatilidad única que permite que estos sean diseñados para remover un ion específico y con mayor efectividad que otros, además, son compuestos muy estables y de sencilla preparación, estos habilitan un campo de investigación amplio dependiendo de las necesidades y fines del estudio(Billy, 2012; Visser et al., 2002).

## 6. Parte Experimental

## **6.1 Síntesis y caracterización de biocompositos de poliuretano y líquidos iónicos**

La caracterización estructural del material es elucidada en gran parte gracias a la espectroscopía infrarroja (FTIR) que permite conocer y comparar los espectros infrarrojos tanto del compuesto de PU, como del LI que se quiere soportar en él y así mismo el de este con la matriz combinada PU-LI (Liang et al., 2016). En conjunto con la microscopía electrónica de barrido, una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de las espumas de PU, nos permite observar la posición en el espacio de las partículas de LI que se encuentran homogéneamente distribuidas en la matriz, también, determinar el tamaño de poro presente en la espuma en su fabricación y su posible mejoramiento para permitir un flujo de agua a través de esta (Fernández Rojas et al., 2017; Pinto, 2010).

**6.1.1 Transesterificación del aceite de ricino.** La transesterificación del aceite de ricino (CO) se llevó a cabo en un balón de tres bocas conectadas a un condensador, termómetro y embudo de adición con entrada de gas Nitrógeno como gas inerte; se usó trietanolamina (TEA) en relación 2:1 y un catalizador Óxido de Plomo al 0,2% p/p. Se adicionó lentamente la trietanolamina al balón a través del embudo de adición y durante todo el proceso se mantuvo caliente a 150°C y agitación de 500rpm, estas condiciones se mantuvieron por dos horas hasta obtener el aceite de ricino transesterificado (TCO) el cual se caracterizó por espectroscopía infrarroja para comprobar el aumento en la señal de grupos hidroxilo.

**6.1.2 Determinación de porcentaje de grupos hidroxilo del TCO.** El TCO fue sintetizado con el fin de obtener un mayor porcentaje de grupos hidroxilo, el contenido de grupos hidroxilo en el TCO, se determinó con el fin de conservar la estequiometría en la reacción de

producción de espumas de poliuretano; esta determinación se llevó a cabo siguiendo el método estándar para ácidos grasos según lo indicado en la norma ASTM D1957-86(Conshohocken, 1997).

**6.1.3 Síntesis de espumas de poliuretano y TCO.** La síntesis de espumas a partir de poliuretano (PU) y aceite de ricino transesterificado (TCO) se llevó a cabo en dos etapas.

Inicialmente, se homogenizaron todos los componentes líquidos, para esto se vertieron en un vaso de precipitado de 25mL el TCO, el aceite de silicona que sirve como surfactante, el catalizador dialurato de dibutilestaño (DBTDL) y el agente espumante que fue agua desionizada. La mezcla resultante eran líquidos no miscibles, que se sometieron a agitación por 30 minutos a 1200rpm intentando homogenizarlos para la siguiente etapa.

Una vez finalizados los 30 minutos de constante agitación se disminuyó la velocidad del agitador a 400rpm y se agregó el diisocianato de hexametileno (HDI), esta reacción es exotérmica, sin embargo, con el fin de homogenizar la mezcla, se debió continuar la agitación por los siguientes 60 segundos para asegurar que la espuma crezca apropiadamente; finalmente, se retiró el agitador y se dejó curar por 24 horas a temperatura ambiente.

Se siguió el mismo procedimiento para determinar la relación estequiométrica más adecuada de TCO y HDI, utilizando las proporciones mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2  
*Cantidades empleadas en síntesis de espumas de PU y TCO*

<b>Relación</b>		<b>Aceite de</b>		
<b>Estequiométrica</b>	<b>TCO [g]</b>	<b>HDI [g]</b>	<b>Agua [g]</b>	<b>Silicona [g]</b>
<b>TCO:HDI</b>				

1:1,3	1,1900	0,7509	0,0194	0,1165
1:1,5	1,1900	0,8664	0,0206	0,1234
1:1,7	1,1900	0,9819	0,0217	0,1304
1:1,9	1,1900	1,0974	0,0229	0,1373
1:2,1	1,1900	1,2130	0,0240	0,1442

Los valores del agua corresponden al 1% de la masa total entre TCO y HDI, así mismo el aceite de silicona corresponde al 6% de esta suma.

Una vez realizados los experimentos planteados en la Tabla 2, se evaluaron los porcentajes de agua usados, buscando un proceso de crecimiento más homogéneo de la espuma que garantizara el flujo del agua a través de ella; utilizando una relación de 1:1,8 para HDI y TCO, se evaluó el cambio de la morfología de la espuma variando los porcentajes de agua en 2%, 3%, 5% y 10% manteniendo constante el aceite de silicona en 6%.

Finalmente, esta espuma denominada Espuma Blanco, dado que no contiene líquido iónico en ella, fue analizada por espectrometría infrarroja para evaluar su estructura, y así mismo se evaluó su morfología a través de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

**6.1.4 Síntesis y caracterización del líquido iónico Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio.** Para sintetizar el [BMIM][Cl] se procedió en un balón de tres bocas conectado a un condensador, un termómetro y un embudo de adición con entrada de gas inerte de Nitrógeno, sumergido en un baño de aceite a 60°C y con agitación constante de 500rpm. Se colocaron en este sistema cantidades equimolares de 1-metilimidazol y clorobutano, que se mantuvieron en reacción bajo estas condiciones por 48 horas (Hallett & Welton, 2011; Kilpelainen et al., 2007).

Una vez finalizada la reacción, se detuvo la agitación y se retiró el baño de aceite, llegando a temperatura ambiente se procedió a lavar el compuesto formado con dos porciones de acetato de etilo en un embudo de separación; el acetato de etilo restante en el LI se extrajo calentando a 60°C bajo vacío por 2 horas; el producto final se analizó por espectrometría infrarroja.

**6.1.5 Síntesis y caracterización del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida.** El líquido iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>] fue sintetizado utilizando del [BMIM][Cl] obtenido en la anterior etapa junto con la sal de litio bis(trifluorometilsulfonil)imida LiNTf<sub>2</sub> mediante una reacción de intercambio iónico utilizando agua como solvente (Dunn, Cole, & Harper, 2012). Se empleó un balón de dos bocas conectadas a un condensador y un embudo de adición con entrada de gas inerte nitrógeno como se muestra en la Figura 4; se adicionó con un goteo lento la sal de litio disuelta en agua al balón con agitación de 800rpm en donde se tuvo el líquido iónico [BMIM][Cl] en agua a temperatura ambiente, dicha reacción se mantuvo en agitación por 24 horas hasta que se observaron dos capas en el balón, el líquido iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>] no es soluble en agua, lo cual permitió su separación mediante una extracción sencilla.

Finalmente, para purificar y dejar libre de residuos el líquido iónico sintetizado, se hicieron 10 lavados con agua desionizada, con porciones de 10mL de agua en un embudo de separación; el agua residual en el líquido iónico se extrajo calentando a 80°C y con vacío por 6 horas.

El líquido iónico obtenido se caracterizó por espectrometría infrarroja TXFR, así mismo fue analizada por FTIR el agua residual de los lavados para verificar la ausencia del líquido iónico y de sus precursores en agua.



*Figura 4.* Montaje empleado para la síntesis del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>]

**6.1.6 Síntesis y caracterización de los compositos conformados por espumas de poliuretano, TCO y líquido iónico.** La síntesis de espumas con el líquido iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>] se llevó a cabo de una manera semejante a la descrita anteriormente para sintetizar las espumas blanco, en la etapa inicial de homogenización en este caso se adicionó el líquido iónico en un 50% del peso de TCO y HDI, en relación 1:1,8, utilizando agua desionizada como agente espumante y aceite de silicona en un peso del 2% y 6% del peso de TCO y HDI respectivamente.

Durante el proceso de crecimiento de la espuma en donde se adiciona el HDI, se dejó en agitación más de los 60 segundos mencionados antes dado de la presencia del líquido iónico ralentiza el crecimiento de la espuma, por esto, se agitó a 400rpm por 3 minutos y se curó por 24 horas.

En la Figura 5 se muestra la espuma obtenida, la cual fue analizada en varios puntos de su superficie por espectrometría infrarroja para comprobar la presencia del líquido iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>], también se evaluó su morfología a través de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).



*Figura 5.* Espuma con líquido iónico en proceso de crecimiento.

## 6.2 Evaluación del proceso de remoción en muestras modelo

**6.2.1 Preparación de soluciones acuosas de metales pesados.** Las soluciones acuosas de metales pesados denominadas muestras modelos se prepararon en concentraciones semejantes a las concentraciones presentes en muestras reales (Betancur et al., 2013; Eróstegui Revilla, 2009; Hu et al., 2017), estas muestras modelo fueron preparadas a partir de soluciones patrón de 1000ppm de  $Mn(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$  y  $Cr(NO_3)_2$ , en concentraciones de 3ppm, 5ppm y 50ppm en agua desionizada. Dado que los patrones se encontraban preparados en  $HNO_3$ , se necesitó ajustar el pH de las muestras modelos con  $KOH$  0,1M y  $HCl$  0,1M.

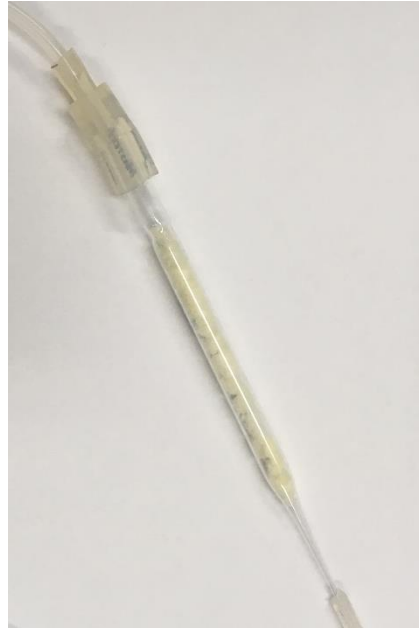
**6.2.2 Ensayos de remoción de espumas blanco en muestras modelo método batch.** Se ha reportado que las espumas de poliuretano tienen la capacidad de adsorber iones en solución, lo cual ha dado base al estudio de las modificaciones de la síntesis de espumas, así como del tipo de analito a remover (Carosio & Alongi, 2016; Chavan et al., 2016; Schneiderman et al., 2016). Con el fin de determinar la capacidad de remoción base de las espumas de PU, se realizaron

ensayos de remoción utilizando un método convencional denominado “batch” el cual consiste en introducir la espuma en un volumen de agua determinado y mantenerlo en agitación o movimiento mecánico por el tiempo necesario. Con el fin de determinar la capacidad de remoción de las espumas sin líquido iónico, se realizaron ensayos con cada metal por separado a pH 7 y concentración inicial de 10 ppm para Cr y 5 ppm para Co y Ni en un volumen de 50mL cada uno. Sin embargo, se trabajó con pH ácido las pruebas con manganeso dado que este tiende a precipitarse en pH neutro, la concentración inicial para este fue de 50ppm; en estas soluciones se introdujeron espumas con un peso de 1,5g y se mantuvo la agitación durante 6 horas.

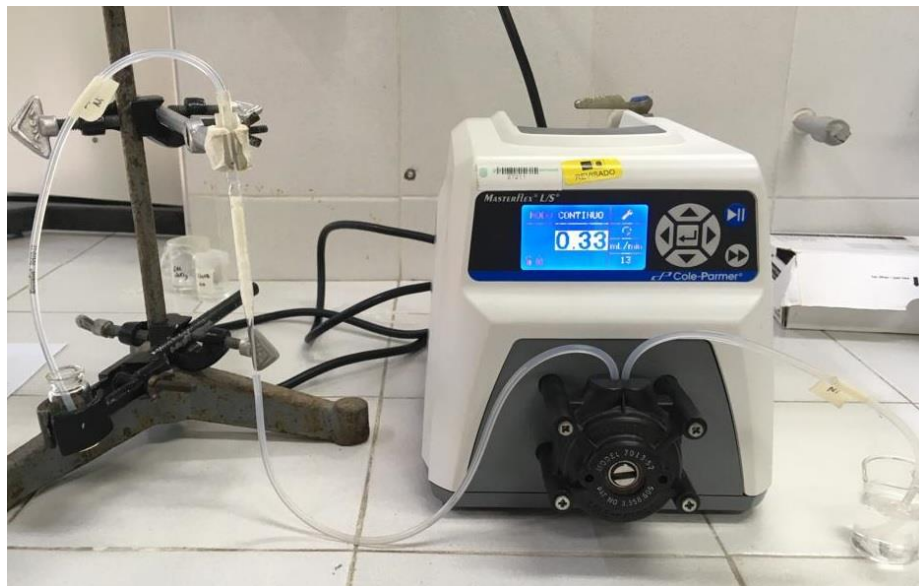
Cada 10 minutos se tomaron muestras de la solución en agitación, esto permitió determinar tanto la capacidad de remoción de la espuma, así como la cinética del proceso de extracción de metales.

**6.2.3 Ensayos de remoción de espumas blanco en muestras modelo trazas método tubular.** Los resultados positivos del método batch abrieron la posibilidad de emplear el denominado método tubular, el cual hace uso de un tubo de vidrio por el cual fluye la muestra acuosa, este montaje busca disminuir la cantidad de espuma utilizada y así mismo el volumen de muestra modelo sin afectar la relación entre estos dos, por ende, se usaron en estos ensayos 300 mg de espuma, que se colocaron dentro de pipeta Pasteur, y sólo 10mL se solución; esta disminución en la cantidad de espuma utilizada permite que exista un mayor número de experimentos y así evaluar más variables.

Como se muestra en la Figura 6, 300 mg de espuma se introdujeron dentro de una pipeta Pasteur por la cual se bombearon durante 30 minutos, 10mL de la muestra modelo o muestra de agua real, a un flujo de 0,33mL/min, el montaje realizado se muestra en la Figura 7.



*Figura 6.* Método tubular con columna rellena de espuma



*Figura 7.* Método tubular para la remoción de metales por parte de la espuma con LI

Con estos ensayos se buscaba lograr la remoción de metales en bajas concentraciones, por ende, se hicieron nuevos experimentos con concentraciones menores 5 ppm, buscando determinar la capacidad de remoción fina de las espumas.

**6.2.4 Evaluación de la capacidad de remoción de metales de los compositos preparados en muestras modelo.** Una vez finalizados los ensayos de remoción de muestras modelo por parte de la espuma blanco, se procedió a repetir los experimentos con los compositos, con el fin de evaluar el efecto de la presencia del LI; se procedió por separado con soluciones de cada metal en concentraciones menor a 5ppm, ajustadas a pH 7, las de más condiciones fueron las mismas que se usaron con la espuma blanco (muestra de 10mL, flujo de 0,33mL/min, 300mg de composito en una pipeta Pasteur).

**6.2.5 Evaluación de la capacidad de remoción de metales de los compositos en muestras con mezcla de metales en solución.** Los líquidos iónicos se han estudiado para remover metales en solución, sin embargo, un líquido iónico no tiene la misma afinidad por todos los metales por diferentes factores que incluyen la composición del LI y la concentración de los metales en solución; para determinar la afinidad del composito LI/espuma de PU hacia los iones  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  se preparó una solución de 10mL que contenía todos estos metales en una concentración de 5ppm a pH 7 que se bombeó a 0,33mL/min por la pipeta Pasteur que contenía 300mg del material. Se tomaron muestras de 500 $\mu\text{L}$  en el minuto 0, 15 y 30 del experimento, con el fin de determinar durante estos tiempos, la cantidad de metal removido y la selectividad del material hacia cada metal.

**6.2.6 Ensayo de saturación y reúso del material compuesto en muestras modelo de  $\text{Ni}^{2+}$ .** La remoción de metales pesados en solución efectuada por la espuma

sintetizada con LI tiene un límite, dicha saturación se determinó con una solución modelo de Níquel, el cual presenta mayor afinidad y capacidad de remoción por parte de la espuma; 50mL de una solución de 8 ppm a pH 7 se hizo pasar a través de 300mg del material a un flujo de 0,33mL/min, dado que el volumen es mayor, pasar la totalidad del volumen llevó 150 minutos; se tomaron muestras de 500μL cada 30 minutos con el fin de determinar la remoción por cada ciclo de 10mL.

Una vez se trató la muestra modelo, se inició la evaluación del reúso de la espuma, se intentó regenerar con agua acidificada, acetona pura y una solución de partes iguales agua-acetona; finalmente se analizaron los residuos de limpieza para comprobar la presencia de los iones metálicos en las soluciones y se evalúa nuevamente el composito.

### **6.3 Evaluación del proceso de remoción en muestras reales**

**6.3.1 Muestreo y preservación de muestras del río de Oro.** Dependiendo de la zona en que se muestree el río de oro este podrá cambiar su composición de metales en solución dado que en su trayectoria pasa por la zona residencial del municipio de San Juan de Girón; las muestras fueron tomadas en la zona del Palenque donde muchos habitantes se surten del agua del río para sus quehaceres diarios. Dicho muestreo se realizó en tres puntos del río en la zona Palenque y se preservaron las muestras filtrándolas y acidificándolas con ácido nítrico en  $\text{pH} < 2$  como lo indica la norma TI0187 del IDEAM para análisis de metales en aguas (IDEAM, 2007).

**6.3.2 Evaluación de la capacidad de remoción de metales de los compositos en muestras del río de Oro.** Las muestras recolectadas en el río de Oro presentaron concentraciones bajas de los metales requeridos para análisis junto con un vasto número de iones

presentes de Sb, Zn y Fe en solución que crearon interés de demostrar la capacidad de remoción del material por estos nuevos analitos.

Un volumen de 10mL de muestra real del río de Oro se llevó a pH 7 y se bombeó con flujo de 0,33mL/min por una pipeta pasteur rellena con 300mg del material; se tomaron muestras antes y después del proceso de 500 $\mu$ L para su posterior análisis.

**6.3.3 Evaluación de la capacidad de remoción de metales de los compositos en muestras enriquecidas del río de Oro.** Para poder evaluar el comportamiento de los metales en una matriz real como lo son las muestras del río de Oro se requirió enriquecer las muestras con los patrones usados para la preparación de las muestras modelo. Con el fin de simular una contaminación más vasta, se bombearon por 300mg del material un volumen de 10mL a pH 7 en flujo de 0,33ml/min y con una concentración de aproximadamente 5ppm de cada ion metálico en solución Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Cr<sup>3+</sup>; se recolectaron varias muestras a lo largo de las pruebas con las cuales se determinaron los iones que presentan mayor afinidad con el material; cada muestra se tomó de 500 $\mu$ L para su posterior análisis.

**6.3.4 Evaluación de la capacidad de remoción de los metales Cr<sup>3+</sup> y Mn<sup>2+</sup> de los compositos en muestras de agua residual de.** Las aguas residuales que la industria del cuero desecha a diario presenta altos niveles de manganeso y cromo que fueron usados previamente en el teñido y tratamiento del cuero(Aravindhán, Madhan, Rao, Nair, & Ramasami, 2004); estas concentraciones suelen ser pequeñas dado que las cantidades de agua usadas son masivas y disminuyen la concentración de estos metales en solución, sin embargo se encuentran presentes a la hora de verterlas a los desechos que finalmente llegan a los ríos y otras fuentes hídricas(Mahto et al., 2017).

Para analizar la capacidad de remoción de estos dos metales en solución, se bombearon 10mL de muestra de agua residual de curtiembre a pH 7 con flujo de 0,33mL/min a través de una pipeta Pasteur con 300mg del material LI/espuma de PU; se monitorearon las concentraciones antes y después del tratamiento con el material con muestras de 500 $\mu$ L.

#### 6.4 Monitoreo de la capacidad de extracción

El monitoreo de la capacidad de extracción de los diferentes espumas analizadas se logró realizar gracias al equipo de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) S2PICOFOX cuya foto aparece en la Figura 8, que permite analizar a niveles de trazas la composición elemental de la muestra; dentro de las ventajas de este equipo están el uso de poca muestra <500 $\mu$ L, la rapidez de las mediciones entre 10 y 300 segundos y los niveles de detección altos para los metales analizados.



Figura 8. Equipo de TXRF S2PICOFOX

Sin embargo, al ser un equipo tan preciso, la preparación de las muestras y limpieza de los porta muestras debió seguir un protocolo bastante estricto, que permitió y aseguró buenos resultados por medio de la eliminación de cualquier interferencia o impureza en las muestras; así mismo para lograr una buena lectura y tratamiento de datos se debió optimizar los métodos y tiempos de detección que dependieron únicamente del tipo de muestra a analizar.

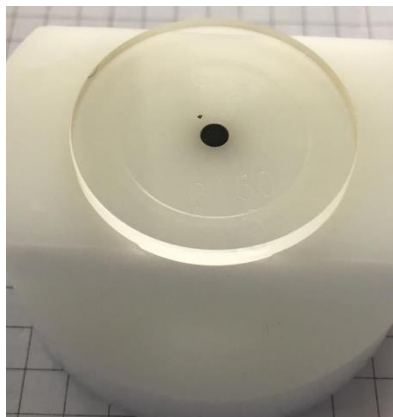
**6.4.1 Preparación de muestras.** Las muestras a analizar son líquidas, por esto se usó el método para líquidos diseñado en el equipo S2PICOFOX que requiere un patrón interno; dicho patrón interno se preparó en una concentración cercana a la concentración de las muestras a analizar, esto con el fin de disminuir el error en las mediciones hechas para calcular las concentraciones de los demás elementos, además, también disminuyó el valor de la prueba estadística chi cuadrado realizada internamente, proporcionando así datos más confiables.

Dado que la mayoría de los experimentos realizados tuvieron una concentración alrededor de 5 ppm, se realizaron pruebas con patrón interno de Cobre a 5 ppm; a partir de un patrón de 1000 ppm se obtuvo una pequeña alícuota que se diluyó hasta llegar a la concentración deseada, sin embargo, dicha dilución se llevó a cabo con la muestra a analizar. En un microtubo eppendorf de 1,5mL se adicionaron 2 $\mu$ L de patrón de Cobre 1000 ppm junto con 398 $\mu$ L de muestra y se agitaron en una máquina mezcladora Vortex a 1000 rpm durante 300 segundos como se muestra en la Figura 9.



*Figura 9.* Agitación de muestras en Vortex

La etapa inicial en la preparación de las muestras fue calentar los porta muestras a aproximadamente 80°C, estos son discos de cuarzo que debieron estar previamente lavados según el protocolo indicado en el manual de lavado S2PICOFOX (Team, 2007); posterior al calentamiento de los discos en la plancha se les agregaron 7µL de una solución 0,1% v/v de aceite de silicona en isopropanol en el centro de cada disco con ayuda del indicador como se muestra en la Figura 10.



*Figura 10.* Posicionamiento del líquido en el disco porta muestra

La temperatura en el disco generó una rápida evaporación del isopropanol, dejando así sobre el centro una fina capa de aceite de silicona sobre la cual se aplicó la muestra.

Una vez preparadas las muestras en eppendorfs, se adicionaron gotas de 8 $\mu$ L en el centro de cada disco sobre la capa de silicona usando la ayuda del indicador de teflón y estos de inmediato fueron colocados sobre una plancha de calentamiento para permitir su secado ejemplado en la Figura 11.



*Figura 11.* Secado de muestras líquidas en discos

Finalmente, cuando la gota de muestra sobre el centro del disco se secó, se retiró el disco de la plancha; una vez enfriado a temperatura ambiente el disco estuvo listo para ser analizado por el equipo.

**6.4.2 Configuración del Software SPECTRA y tratamiento de datos.** El software SPECTRA presenta perfiles de usuario en los cuales se pueden modificar diferentes factores a la hora de tomar la muestra, como el voltaje suministrado, tiempo de irradiación, selección y exclusión de elementos en la medición, método de cuantificación y número de escaneos de fondo (background scans).

Teniendo en cuenta que las muestras que pasaremos por el equipo tenían concentraciones menores a 50ppm, se creó un método que permitió obtener resultados reproducibles en el menor tiempo posible

Tabla 3.

*Método S2PICOFOX para el cálculo de metales en solución a nivel de trazas.*

Medición		Correcciones	Identificación	Devoncolución	Cuantificación	
Voltaje	Corriente	Tiempo	Background	Automática	Método	Calcular
50 kV	600 $\mu$ A	200s	50 Ciclos		optimizado	excluyendo
					bayes 50	Si, Ar y Mo

## 7. Discusión de Resultados

### 7.1 Caracterización estructural de los compositos de poliuretano

**7.1.1 Aceite de ricino.** Las espumas sintetizadas a partir del TCO tanto y el TCO fueron analizados por FTIR para comprobar su estructura por medio de las bandas más intensas y representativas y por comparación con los espectros de sus precursores. En la Figura 12a se observa la comparación del espectro IR del TCO sintetizado junto con sus precursores (TCO y CO); se hace un acercamiento en la región de 3500-2500 $\text{cm}^{-1}$  (Figura 12b) en donde se encuentra la señal en 3360 $\text{cm}^{-1}$  característica del enlace OH (Muñoz Alvares, 2014), sin embargo en el espectro de TCO se presenta con mayor intensidad que en el de su precursor CO originalmente, lo cual indica un aumento en la cantidad de grupos OH presentes en el TCO; en esta zona también

aparecen los picos de  $2920\text{cm}^{-1}$  y  $2850\text{cm}^{-1}$  tanto en el espectro de TCO como el de CO, estos representan los grupos metileno de las cadenas de triglicéridos del CO y las cadenas mono y diglicéridas del TCO, durante la reacción de transesterificación estas cadenas no fueron afectadas, por lo cual, se espera que aparecieran estas bandas en ambos espectros. En el siguiente acercamiento entre  $2000\text{-}500\text{cm}^{-1}$  (Figura 12c) el pico en  $1740\text{cm}^{-1}$  representa el estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$ , presente en ambos espectros de TCO y CO, dada la presencia de grupos éster  $\text{RCOOR}$ , sin embargo, en el TCO se puede observar una menor intensidad debida a la disminución de los grupos, esto puede ser resultado de la ruptura de este enlace para formar nuevos enlaces  $\text{RCO}$  con la TEA (Fernández Rojas et al., 2017). El último pico señalado en  $1035\text{cm}^{-1}$  tiene gran relevancia puesto que demuestra la existencia de enlaces  $\text{C-N}$  en el TCO que no estaban presentes en el CO y que se pueden notar con mucha mayor intensidad en el espectro de la TEA (Araújo et al., 2011; Dave & Patel, 2017; Peña et al., 2009).

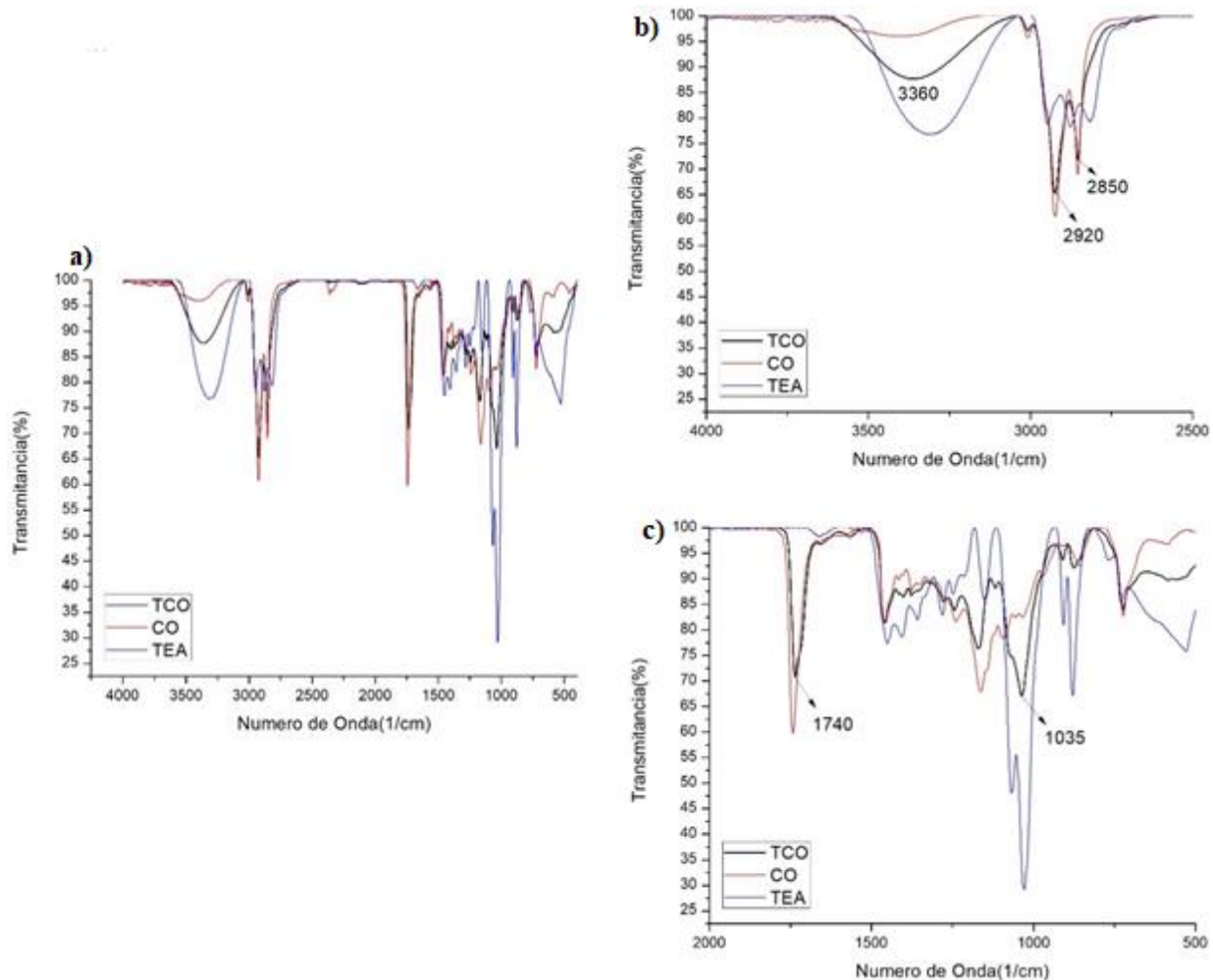
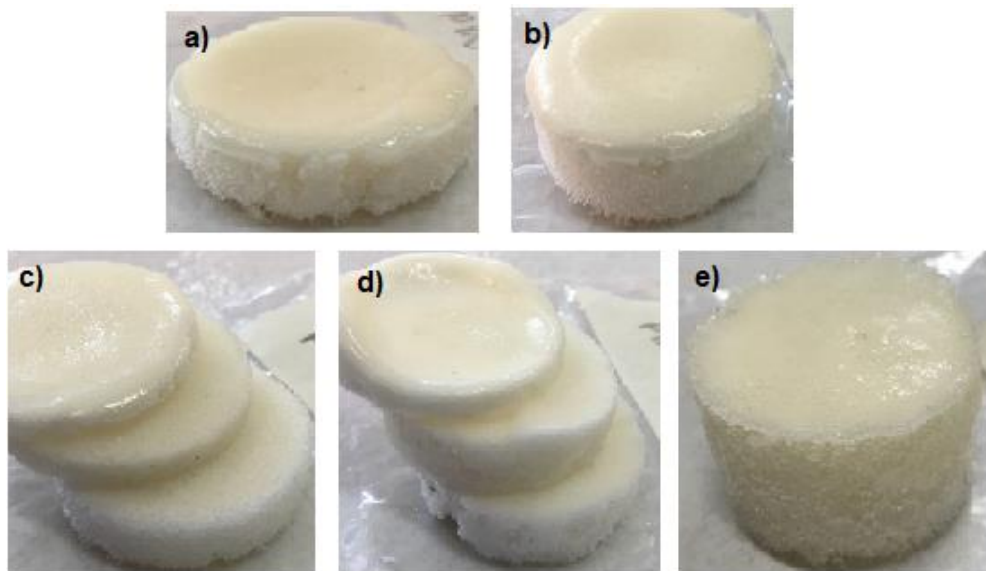


Figura 12. Espectro IR del TCO comparado con sus precursores CO y TEA, a) Espectro Completo, b) Región entre  $4000$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  y c) Región entre  $2000$  y  $500\text{ cm}^{-1}$

En general se pueden ver las semejanzas del TCO con el CO como un producto correctamente transesterificado y se pueden observar los nuevos grupos que este presenta con mayor intensidad gracias a la modificación con TEA, el aumento de los grupos O-H y la formación del pico C-N.

Tras la transesterificación, se calculó el Índice de Hidroxilo para el TCO, obteniendo un incremento de este; de  $160\text{ mg KOH/g}$  de CO a  $323,32\text{ mg KOH/g}$  de TCO, esto demuestra efectivamente el aumento de los grupos OH y corrobora lo observado en los espectros FTIR.

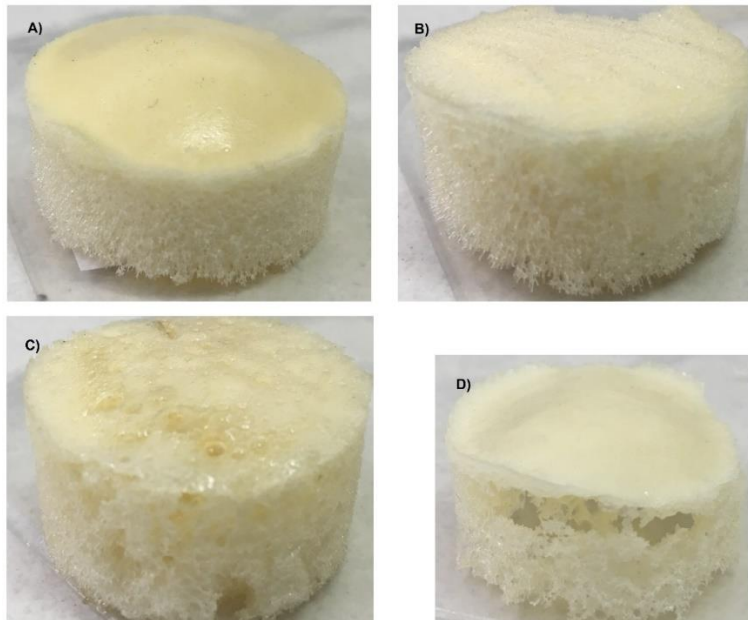
**7.1.2 Caracterización espumas de PU.** En la Figura 13 se observan las diferentes espumas sintetizadas con diferentes razones estequiométricas de TCO y HDI; se notó una clara tendencia al crecimiento de la espuma conforme se aumentaba la relación de HDI adicionado, es decir, este estaba actuando como reactivo limitante, que dependiendo de su cantidad genera una reacción más completa en la formación de la espuma, resultando en una espuma más grande. A pesar de que la espuma crece conforme se adiciona más HDI, así mismo su crecimiento se torna aleatorio y poco uniforme, creando espacios vacíos entre sí y poros de diferentes tamaños, por lo tanto, se determinó que la relación 1:1,8 es la adecuada para el tipo de aplicación que se quiere estudiar.



*Figura 13.* Espumas sintetizadas en relación a) 1:1,3, b) 1:1,5, c) 1:1,7, d) 1:1,9, e) 1:2,1.

En la Figura 14 se observan los ensayos de modificación de porcentaje de agua en la espuma de PU, con el fin de aumentar el tamaño de poro uniformemente y permitir un fácil flujo de agua se evaluó el porcentaje; al aumentar de 1% a 10% se obtuvieron espumas con poros de mayor tamaño pero poco uniformes y constantes vacíos en su interior, sin embargo, la variación del

**porcentaje de agua de 2%** demostró ser una modificación positiva ya que aumentó de manera regular el tamaño de poro, siendo así la más adecuada para el tipo de aplicación que se quiere estudiar.



*Figura 14.* Espumas sintetizadas variando el agente espumante a) 2%, b) 3%, c) 5% y d) 10%

Tras la última modificación a la síntesis de las espumas de PU, se evaluó su morfología a través de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) con las micrografías que se muestran en la Figura 15. Se observa una estructura hueca y porosa, con tamaño de poro entre 100-500 $\mu$ m, lo cual es altamente importante para garantizar su permeabilidad.

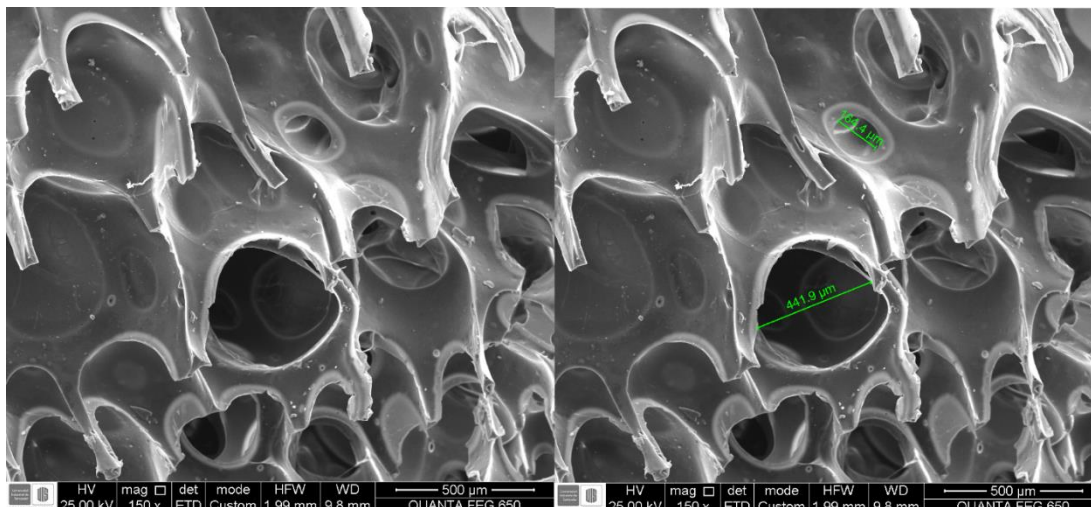


Figura 15. Micrografías FESEM de espuma PU en magnitud 500μm

**7.1.3 Caracterización del líquido iónico [BMIM][Cl].** Por medio de una reacción de intercambio iónico se sintetizó el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] como se describió anteriormente y tras un proceso de purificación se analizó el producto por FTIR el cual se observa en la Figura 16.

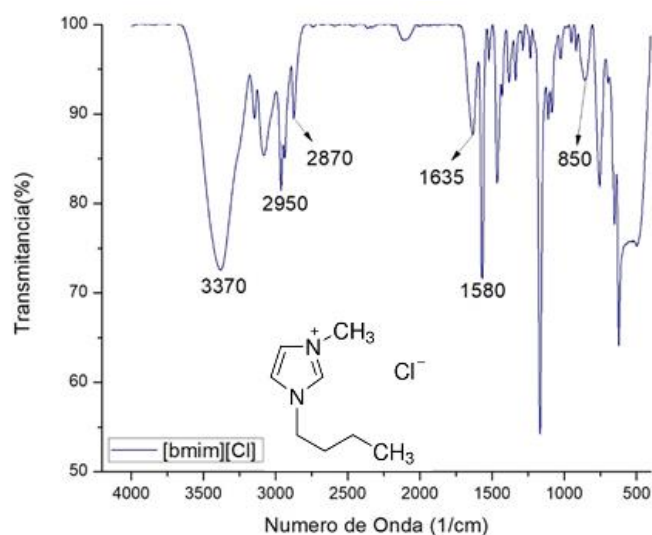


Figura 16. Espectro IR de [BMIM][Cl]

El pico ancho que se encuentra en  $3370\text{cm}^{-1}$  suele aparecer bajo la formación de una sal entre una amina cuaternaria y cloro, la cual forma parte de la estructura del [BMIM][Cl]. Los picos de las longitudes de onda  $2950\text{cm}^{-1}$  y  $2870\text{cm}^{-1}$  son estiramientos simétricos y asimétricos del grupo C-H respectivamente. Señales en  $1635\text{cm}^{-1}$  y  $1580\text{cm}^{-1}$  se deben a estiramientos C=C y C=N respectivamente, así mismo el pico en  $850\text{cm}^{-1}$  representa el estiramiento del grupo C-N (Dharaskar, Varma, Shende, Yoo, & Wasewar, 2013). La información de los picos que el espectro FTIR nos proporciona, el análisis de los grupos funcionales y comparación con espectros registrados en la base de datos SDBS (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.; NMR M. Yanagisawa and O. Yamamoto; MS, N. Wasada; ESR, K. Someno; IR, K. Tanabe and T. Tamura; Raman, K. Tanabe and J. Hiraishi, n.d.) permite asumir que se obtuvo el [BMIM][Cl].

**7.1.4 Caracterización del líquido iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>].** Al obtener el precursor [BMIM][Cl] se procedió en la síntesis el nuevo líquido iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>] a través de una reacción de intercambio iónico con la sal LiNTf<sub>2</sub>; se logró un máximo rendimiento del 79,7% en peso y tras un proceso de lavado y secado se analizó por FTIR, obteniendo el espectro de la Figura 17.

El espectro FTIR de la Figura 17c se divide en dos partes, la zona entre  $3200\text{cm}^{-1}$  y  $2800\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones del catión imidazolio, y la zona entre  $1600\text{cm}^{-1}$  y  $400\text{cm}^{-1}$  que indican las vibraciones en su mayoría del anión [Ntf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. El grupo alifático C-H de la cadena butílica tiene vibraciones en la zona entre  $3000\text{cm}^{-1}$  y  $2800\text{cm}^{-1}$  mientras que las vibraciones entre  $3200\text{cm}^{-1}$  y  $3000\text{cm}^{-1}$  corresponden al grupo C-H presente en el anillo aromático imidazolio (Figura 17a), el pico más representativo de estos está en  $3155\text{cm}^{-1}$  y hace referencia a la vibración del grupo C<sub>2</sub>-H del anillo imidazolio (Prasad et al., 2018). La zona de la huella digital del espectro IR (figura

17d) tiene en su mayoría las señales provenientes del anión, como en  $1180\text{cm}^{-1}$  se encuentra el estiramiento C-F, seguido en  $1052\text{cm}^{-1}$  se representa el doblamiento simétrico del grupo S=O y el pico en  $653\text{cm}^{-1}$  que representa la torsión del enlace S-N-S; también se encuentran señales provenientes del catión, en  $1571\text{cm}^{-1}$  se encuentra el pico representativo del estiramiento C=N y con una pequeña intensidad en  $1433\text{cm}^{-1}$  está el estiramiento C=C de los carbonos aromáticos del catión(Li et al., 2017). El análisis de las vibraciones de los grupos funcionales y la información que se puede obtener y comparar con la base de datos SBDS(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. ; NMR M. Yanagisawa and O. Yamamoto ; MS, N. Wasada ; ESR, K. Someno ; IR, K. Tanabe and T. Tamura ; Raman, K. Tanabe and J. Hiraishi, n.d.) nos indican la correcta síntesis del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>].

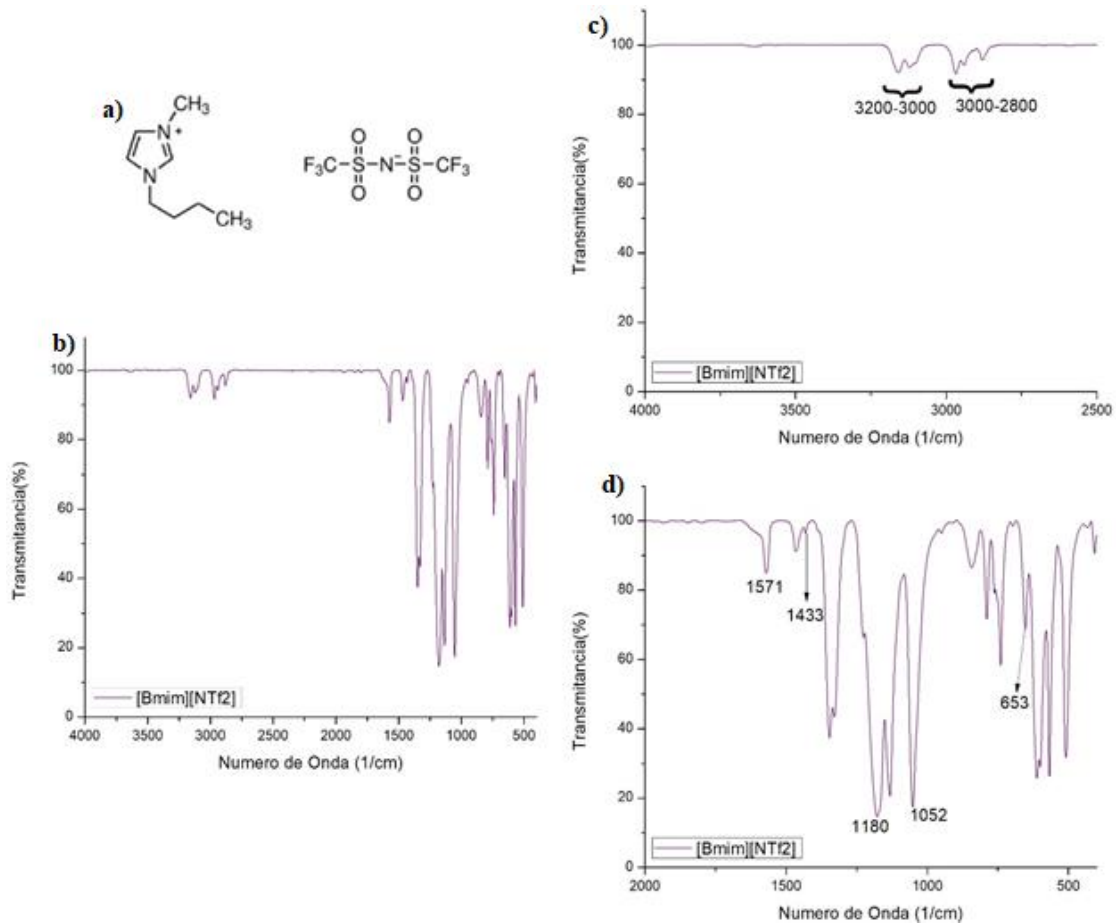


Figura 17. Espectro IR del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>], a) Estructura del LI, b) Espectro Completo, c) Rango entre 4000 y 2500cm<sup>-1</sup> y d) Región entre 2000 y 500cm<sup>-1</sup>

**7.1.5 Caracterización de espumas con LI.** El LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>] permitió la síntesis de nuevas espumas con el LI anclado en la matriz del PU, para comprobar la presencia de este se tomaron espectros FTIR del compuesto PU-LI y se compararon con sus precursores, un compuesto en blanco y el LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>] como se muestra en la Figura 18.

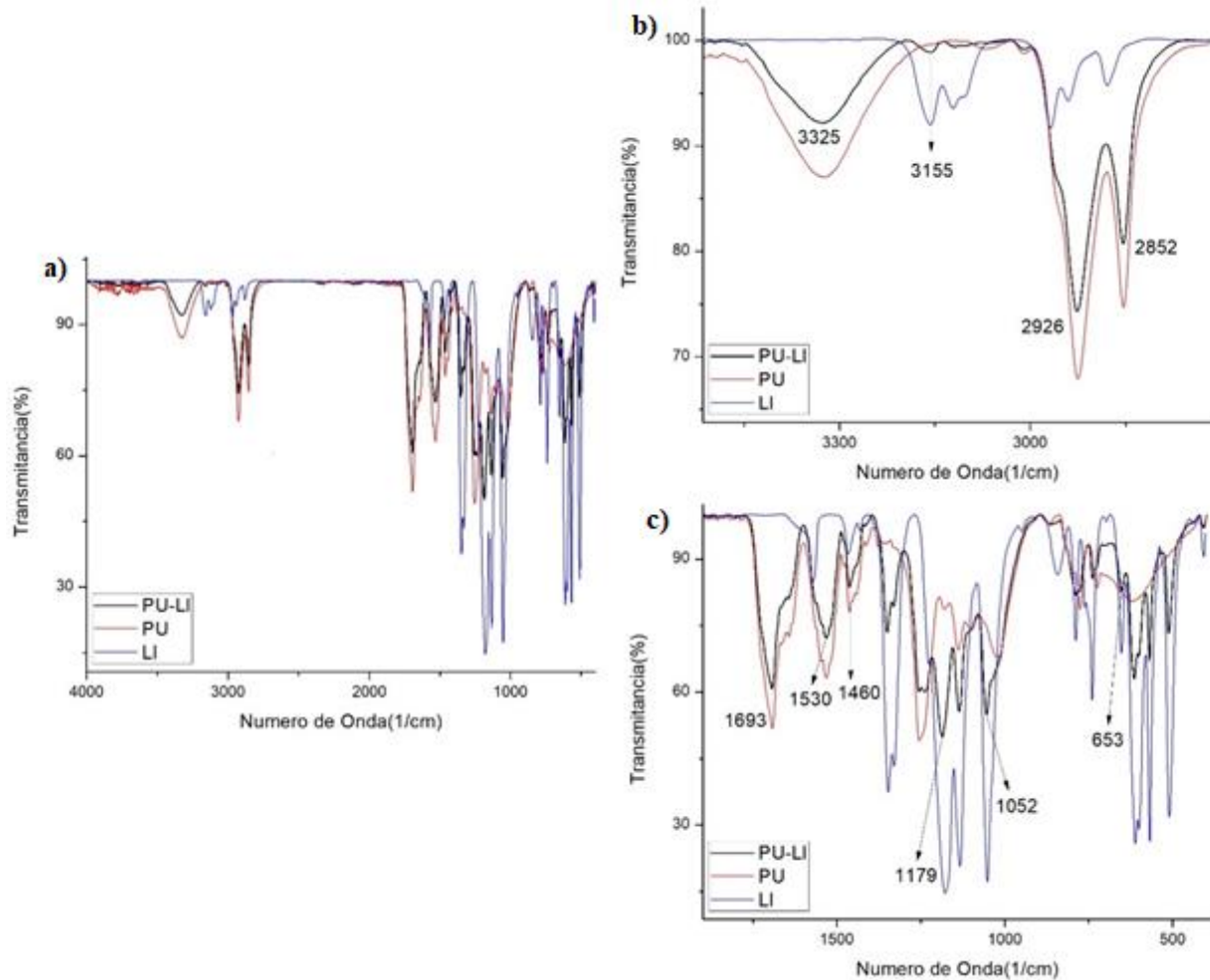


Figura 18. Espectro IR del compuesto PU-LI comparado con sus precursores, a) Espectro Completo, b) Región entre 3500 y 2500  $\text{cm}^{-1}$  y c) Región entre 2000 y 500  $\text{cm}^{-1}$

El análisis del espectro FTIR del compuesto PU-LI permitió identificar en este las señales características tanto del compuesto de poliuretano en blanco como aquellas señales del líquido iónico; este no presenta corrimientos significativos en la mayoría de picos, indicando que el líquido iónico no reaccionó, en cambio, este se encuentra soportado con la matriz de la espuma a través de puentes de hidrógeno. En la Figura 18b, las señales del espectro de PU-LI tienen picos en común con el espectro de la espuma de poliuretano en regiones características como en  $3325\text{cm}^{-1}$  y  $1530\text{cm}^{-1}$  del estiramiento del enlace N-H; los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos

metileno en  $2926\text{cm}^{-1}$  y  $2852\text{cm}^{-1}$  respectivamente; en la Figura 18c el pico en  $1693\text{cm}^{-1}$  representa el estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$ , que normalmente aparece en  $1720\text{cm}^{-1}$ , se encuentra en un menor número de onda debido a que este grupo presenta interacciones de tipo puente de hidrógeno entre los oxígenos del grupo carbonilo y los hidrógenos del grupo uretano (Clemitson, 2015; Fernández Rojas et al., 2017), y en  $1460\text{cm}^{-1}$  la flexión del enlace  $\text{C}-\text{N}$  (Clemitson, 2015). Las demás señales que el compuesto PU-LI presenta en común con el espectro FTIR del LI puro se encuentran con menor intensidad pero sin corrimientos en el número de onda, en la Figura 18b, se observa la señal en  $3155\text{cm}^{-1}$  que representa el  $\text{C}_2-\text{H}$  del ion imidazolio, el cual suele ser el más intenso de esta zona; en la región entre  $1200\text{cm}^{-1}$  y  $500\text{cm}^{-1}$  se encuentran tres picos clave del anión  $[\text{NTf}_2]^-$ , siendo estos en  $1179\text{cm}^{-1}$  el estiramiento  $\text{C}-\text{F}$ , en  $1052\text{cm}^{-1}$  el doblamiento simétrico del grupo  $\text{C}=\text{O}$  y en  $653\text{cm}^{-1}$  la torsión del enlace  $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ , los cuales se observan en la Figura 18c (Li et al., 2017).

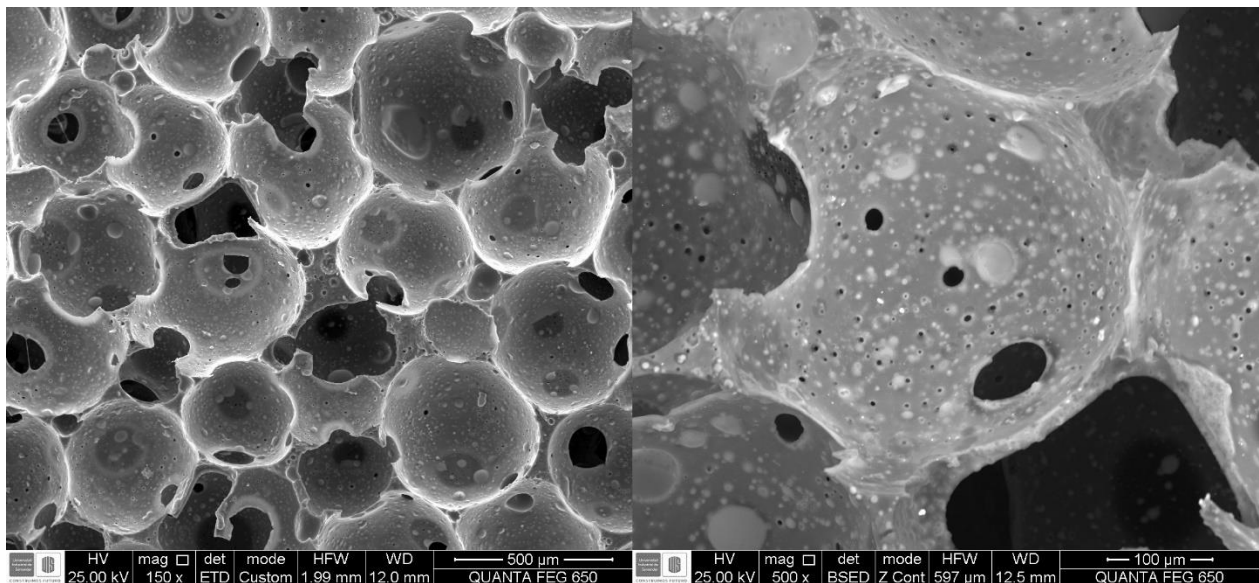


Figura 19. Micrografías FESEM de espuma PU-LI en magnitud  $500\mu\text{m}$  y  $100\mu\text{m}$

respectivamente

La morfología de este tipo de espuma también se analizó por FESEM, en la Figura 19 se muestran las micrografías obtenidas para el material, en donde se pueden notar la porosidad de la espuma, esta, a diferencia de la espuma blanco, presenta en toda su superficie pequeñas esferas que se le atribuyen a la presencia del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>], las cuales se muestran uniformemente distribuidas a lo largo de la espuma, este ensayo sirve para comprobar la homogeneidad del composito a la hora de su síntesis.

## 7.2 Evaluación del proceso de remoción en muestras modelo

En la Tabla 4 se muestran los rangos de pH obtenidos en soluciones de concentración 5 ppm para cada metal individualmente en los cuales estos se mantienen solubles; según los estudios de remoción y las concentraciones obtenidas de las muestras contaminadas reales se determinó un rango de pH óptimo para el estudio de estos metales con el fin de evaluar la remoción de iones.

Tabla 4.  
*Rango de pH para la solubilidad de 5ppm de iones metálicos.*

<b>Ion Metálico</b>	<b>Rango de pH</b>
Mn <sup>2+</sup>	<2
Co <sup>2+</sup>	<9
Ni <sup>2+</sup>	<10
Cr <sup>3+</sup>	<8

El rango de pH concuerda con la curva de solubilidad y pH para cada uno de estos iones metálicos en solución, la cual sugiere que entre más básico sea el medio, los iones metálicos serán desestabilizados y más fácilmente precipitados (Billy, 2012). Se sintetizaron diferentes compositos tanto blanco como con líquido iónico para poder evaluar su rendimiento en la remoción de metales

pesados en solución, específicamente  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ ; las muestras preparadas tienen pH 7 y una concentración menor a 5 ppm.

**7.2.1 Análisis de remoción por método Batch.** En la Figura 20 se encuentran los resultados de remoción de metales Co y Ni en solución de la espuma blanco con concentraciones iniciales de 5mg/L y pH7. Se obtuvieron remociones de hasta el 100% en ambos casos, sin embargo, llevó un largo periodo de tiempo obtener esta remoción, por lo cual se intenta el nuevo método tubular, disminuyendo el tiempo de remoción de 5 horas a solo 30 minutos; para este tiempo las remociones que presenta el método batch son de 85,2% y 98,7% respectivamente. También se observa la tendencia de la desorción de metales pasadas las 12 horas de agitación, lo cual nos da una idea de que la remoción de metales sea temporal y un indicio de reutilización de la espuma.

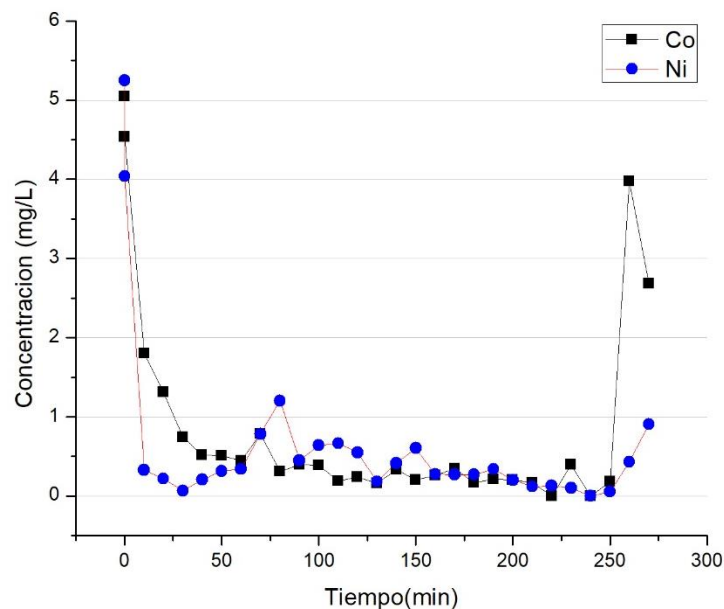


Figura 20. Variación de la concentración de muestras modelos de  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$

En la Figura 21 se observa una tendencia diferente con los iones de Mn y Cr, la concentración inicial de estos fue de 50ppm en pH 1 y 10ppm en pH 7 respectivamente, la espuma altera la concentración de las soluciones, sin embargo, no se observa una remoción significativa, por lo cual se espera que el compuesto PU-LI muestre más afinidad por estas que la espuma blanco.

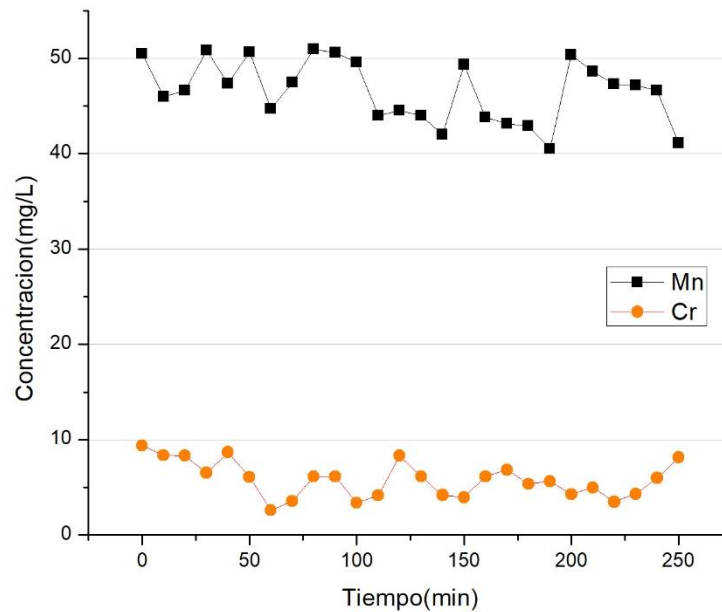


Figura 21. Variación de concentración de las muestras modelo de  $Mn^{2+}$  y  $Cr^{3+}$

**7.2.2 Análisis de la capacidad de remoción de metales de los composites por método tubular.** Manteniendo la proporción de espuma 1,5 g y 50 mL de solución, se realizaron pruebas con 300mg de espuma y 10mL de solución, con el fin de utilizar menor cantidad de materiales y reactivos y generar menos residuos, por lo cual, se realizó el método tubular con espuma blanco y una solución de  $Ni^{2+}$  a pH7 de 1ppm. Como se muestra en la Figura 22, se obtuvo una máxima remoción del 96,6% a los 30 minutos, por lo cual se procedió a realizar este método con todas las siguientes pruebas.

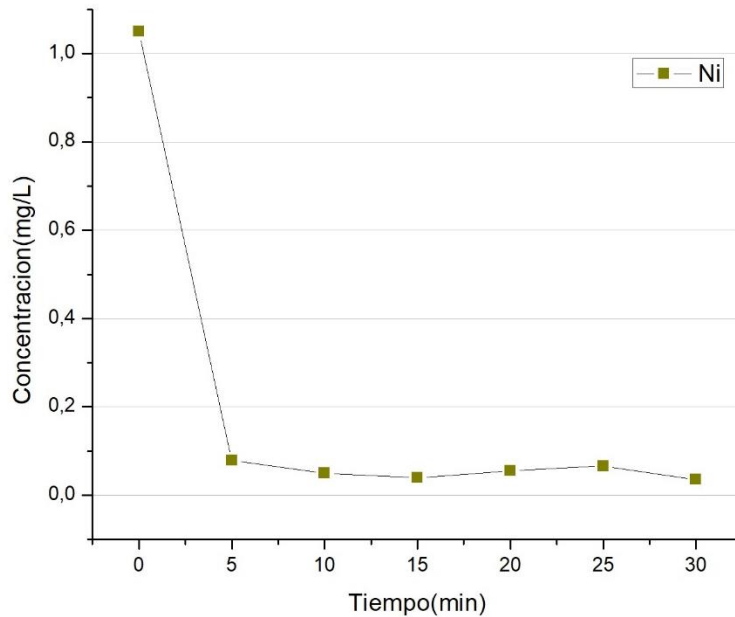


Figura 22. Variación de la concentración de muestra modelo de Ni<sup>2+</sup>

**7.2.3 Análisis de la capacidad de remoción de metales de los compositos con LI.** Para la remoción de metales en solución utilizando espumas sintetizadas con líquido iónico se empleó la técnica ensayada con los experimentos anteriores, el método tubular, utilizando 10mL de muestra modelo a pH7 con un flujo de 0,33mL/min a través de pipetas pasteur empaquetadas con 300mg de espuma PU-LI; para poder comparar con los experimentos realizados con respecto a la espuma en blanco, se realizaron muestras modelo de aproximadamente 5ppm de cada metal analizado. Como se muestra en la Figura 23 las concentraciones iniciales disminuyeron tras el tratamiento con la espuma PU-LI durante 30 minutos, los porcentajes de remoción se pueden observar en la Tabla número 5.

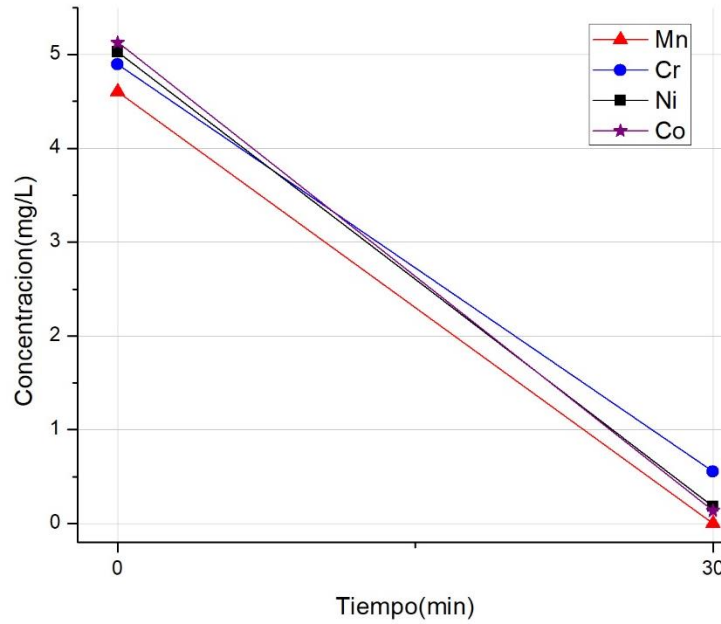


Figura 23. Variación de la concentración en muestras modelo de  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cr^{3+}$

Tabla 5  
Resultados de remoción de Espumas PU-LI en muestras modelo

Metal	Concentración (mg/L)		% Remoción
	Inicial	Final	
$Mn^{2+}$	4,605	0,001	99,7
$Cr^{3+}$	4,895	0,555	88,6
$Ni^{2+}$	5,025	0,182	96,3
$Co^{2+}$	5,129	0,137	97,3

La información que nos arroja este ensayo es de alta relevancia ya que comprueba la mayor afinidad que tiene el LI sobre los metales en solución para Mn y Cr, sin embargo, obtiene porcentajes de remoción semejantes a los obtenidos por la espuma en blanco para Co y Ni, con una mejora porcentual del 12,1% y una disminución del 2,4% respectivamente.

Los porcentajes de remoción de los metales Ni y Co no han sido más altos, lo cual sugiere una mayor afinidad del composito PU-LI por estos, por lo cual se someten a un ensayo de mezcla de metales en solución.

Se realiza una mezcla de Cr, Ni y Co a pH7 y concentración aproximada de 3ppm cada uno; se excluye Mn dado que en presencia de los demás metales este se precipita completamente, lo cual no sucede cuando se encuentra sólo en solución.

En la Figura 24 se muestra la remoción durante 30 minutos de los iones metálicos Co, Ni y Cr en una espuma PU-LI, tras los primeros 10 minutos la concentración disminuyó drásticamente con respecto a la inicial para los tres metales, sin embargo, esta concentración conforme pasa el tiempo aumenta para los iones Co y Cr, lo cual indica que la espuma remueve más fácilmente los iones metálicos de Ni, seguido de los de Cr y por último de Co. Esta tendencia se le atribuye a que la espuma PU tiene más afinidad con Ni y Co, sin embargo, al ser un composito PU-LI, presenta mayor afinidad con Ni y Cr por la presencia del LI, removiendo en menor instancia los iones de Co.

La interacción del catión o anión del LI con los iones en solución es un factor que controla fuertemente la efectividad la remoción de los metales estudiados; los mecanismos de remoción reportados son la formación de complejos de coordinación con los metales atrapados y la adsorción por el material de PU. A pesar de que la química de coordinación para los complejos metálicos disueltos en líquidos iónicos es un campo poco desarrollado, se han confirmado la formación de complejos metálicos (M) de Ni, Co, Fe y Ti con ligando (L)  $[NTf_2]^-$  de tipo  $ML_2$  y  $ML$ ; dicha formación de complejos se ve beneficiada con la pureza del LI y la fuerza iónica que este presenta con los metales, la cual se asocia directamente con el tamaño de los iones y su disposición de

electrones. (Guezzen & Amine Didi, 2016; Popov et al., 2013; Williams, Stoll, Scott, Costa, & Oldham, 2005)

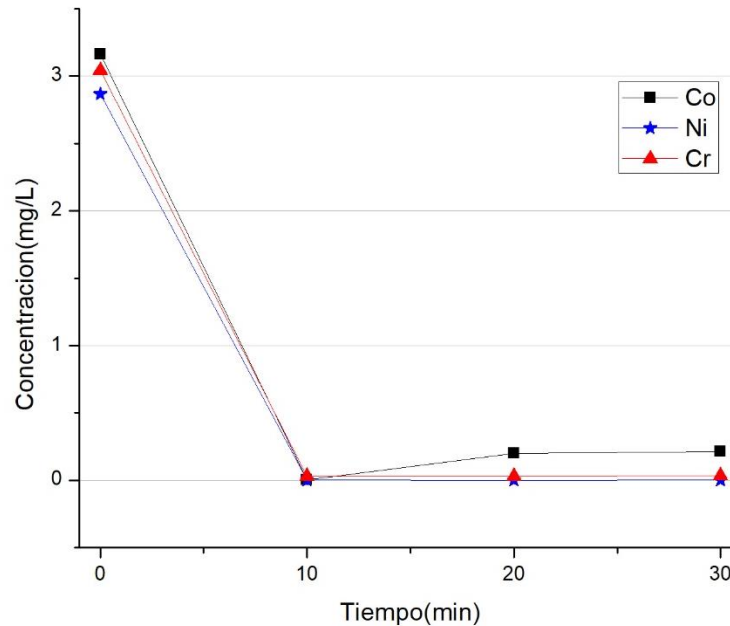
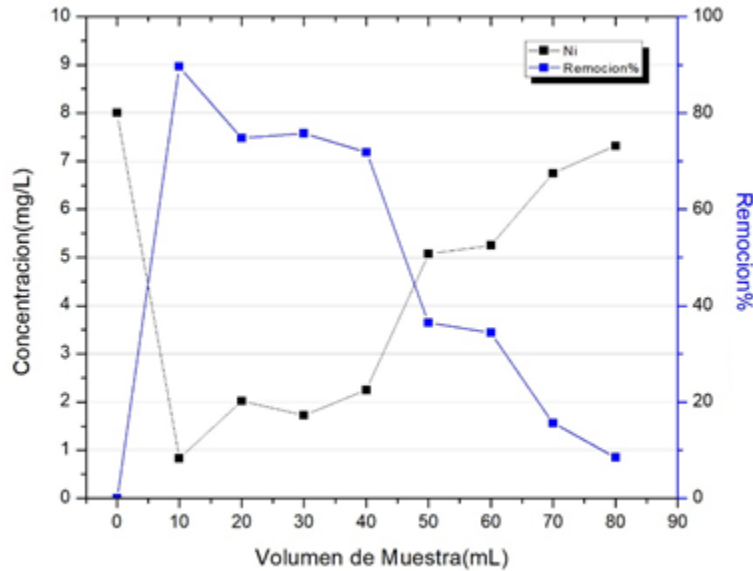


Figura 24. Variación de la concentración de iones metálicos en mezcla

Finalmente se realizó una prueba de saturación sobre 300mg de compuesto PU-LI con el fin de determinar su capacidad de absorción total de iones metálicos, se utilizó una solución de 8ppm de  $\text{Ni}^{2+}$  ya que este es el que presenta mayor afinidad con la espuma y se pasaron alícuotas de 10mL por la espuma las cuales fueron analizadas individualmente; como se muestra en la Figura 25. Los primeros 10mL pasados por la espuma presentaron una remoción del 89,6%, dicho porcentaje fue disminuyendo conforme más volumen de muestra modelo pasaba, esto se continuó hasta que por la espuma pasaron 80mL de muestra, en estos últimos 10mL la remoción fue de tan solo 8,5%, los siguientes 10mL pasados por la espuma no presentaron remoción alguna, lo cual indica que se encontraba totalmente saturada.



*Figura 25.* Variación de la concentración de soluciones de  $\text{Ni}^{2+}$  conforme a su remoción porcentual

Finalmente, para la regeneración de la espuma saturada, esta fue tratada con soluciones de ácido nítrico diluidas en agua desionizada, sin embargo, estas no recuperaron los iones metálicos atrapados por la espuma. Se repitió este ensayo con una solución de acetona agua 1:1, de la cual se obtuvo una mezcla que contenía tanto iones en solución como el líquido iónico disuelto en acetona, el LI logró recuperarse una vez se evaporó la acetona puesto que este no es soluble en agua, y la solución de agua presentó una alta concentración de iones de  $\text{Ni}^{2+}$ .

### 7.3 Evaluación del proceso de remoción en muestras reales

**7.3.1 Río de Oro.** En la Tabla 6 se muestra el análisis elemental del río de oro en sus concentraciones antes y después del tratamiento con el material. El agua del río de Oro se trató sin modificaciones de su contenido a pH7; la espuma PU-LI presenta remoción en la mayoría elementos detectados en la muestra.

Tabla 6.  
*Resultados de remoción de Espumas PU-LI en Muestra Río de Oro*

Ion en solución	Concentración (mg/L)		Remoción %
	Inicial	Final	
Cl	6,94	3,68	46,9
K	112,7	40,03	64,48
<b>Cr</b>	<b>0,011</b>	-	<b>100</b>
<b>Mn</b>	<b>0,053</b>	-	<b>100</b>
Fe	0,711	0,262	63,15
<b>Co</b>	<b>0,037</b>	-	<b>100</b>
<b>Ni</b>	<b>0,022</b>	-	<b>100</b>
Zn	0,213	0,137	35,68
Sr	0,109	0,037	66,05
Br	0,044	0,015	65,9
Rb	0,034	0,034	0
Sb	11,42	-	100

Durante el análisis realizado por medio de TXRF algunos elementos dejaron de dar señal durante más de 200 segundos de exposición, lo que significa que presentaban ausencia total en las muestras tratadas, estos resultados son muy positivos. Sin embargo, aquellos que sí muestran una señal y presentan una disminución pequeña, no podrían considerarse datos del todo confiables ya que a pesar de que el equipo presenta sensibilidades muy altas y resultados con prueba de error chi

cuadrado  $<1$ , el patrón interno que se trabajó en estas muestras es de Cu a 5mg/L, el cual genera una incertidumbre en estas medidas.

Se procedió a realizar un enriquecimiento de muestras para determinar si se mantienen los altos porcentajes de remoción del composito PU-LI cuando aumenta la concentración de metales a niveles reportados en una matriz real (Aravindhan et al., 2004; Chavan et al., 2016).

En la Tabla 7 se muestran los resultados de análisis elemental por TXRF de las concentraciones totales antes y después del tratamiento con espuma PU-LI, existe una disminución significativa de los porcentajes de remoción cuando la matriz de agua de río presenta concentraciones altas, sin embargo, podemos observar que la espuma PU-LI es capaz de atrapar muchos de los iones presentes en solución de los elementos Cl, K, Sb y Fe además de los estudiados Mn, Ni, Co y Cr.

Tabla 7.  
*Resultados de remoción de Espumas PU-LI en Muestra enriquecida del Río de Oro*

Ion en solución	Concentración (mg/L)		Remoción %
	Inicial	Final	
Cl	7,39	4,14	43,97
K	168,6	88,7	47,39
<b>Cr</b>	<b>3,64</b>	<b>2,067</b>	<b>43,21</b>
<b>Mn</b>	<b>1,42</b>	-	<b>100</b>
Fe	0,581	0,218	62,47
<b>Co</b>	<b>4,78</b>	<b>3,239</b>	<b>32,23</b>
<b>Ni</b>	<b>5,14</b>	<b>2,64</b>	<b>48,63</b>
Zn	0,345	0,271	21,44

Sr	0,079	0,065	17,7
Rb	0,055	0,055	0
Sb	10,94	5,07	53,65

**7.3.2 Aguas residuales de curtiembre.** Se realizaron ensayos de remoción usando el agua de curtiembre para evaluar la efectividad de remoción del material en una matriz diferente. Esta muestra residual suele tener altos contenidos de sulfuros y de iones de Mn y Cr; suele pasar a través de un tratamiento que disminuye la concentración y precipita en gran cantidad los iones presentes, siendo diluida y finalmente desechada. La muestra analizada es postratamiento sin dilución; esta agua suele tener altas concentraciones Mn y Cr, para los cuales la espuma de PU-LI tuvo alta afinidad en muestras modelo; siguiendo las condiciones de todos los ensayos, se bombearon 10mL de muestra residual para obtener los resultados de la Tabla número 8.

Tabla 8

*Resultados de remoción de Espumas PU-LI en muestra de Curtiembre*

Ion en solución	Concentración (mg/L)		Remoción %
	Inicial	Final	
Cr	3,49	1,366	60,85
Mn	7,09	6,61	6,77
Ca	164,6	138,1	16,09
Br	7,28	5,623	22,76
Sr	5,773	3,921	32,08

Observamos una alta afinidad por los iones en solución de Cr con una remoción del 60,85% pero no observamos remoción significativa para los iones de Mn; cabe destacar que las aguas residuales de las curtiembres tienen una alta cantidad de iones de S, Cl superiores a 200 y 5000 ppm respectivamente, además de otros iones como Zn y K que se encuentran fuera del rango de medida del patrón interno; por lo cual la espuma presentó una saturación de todos estos iones incluyendo los de Cr que se encontraban en mayor concentración con respecto a Mn.

## 8. Conclusiones

- Se obtuvieron espumas de PU porosas, permeables y con aplicabilidad a muestras líquidas gracias a las modificaciones al aceite de ricino y los ensayos de variación de la composición de biocompositos.
- Se obtuvieron biocompositos a partir de LIs y espumas de PU como fue evidenciado por IR y SEM de los líquidos iónicos [BMIM][Cl] y [BMIM][NTf<sub>2</sub>].
- La caracterización por FTIR y SEM permitió comprobar la deposición e inmovilización del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>] en las espumas de poliuretano sin afectar la estructura del LI.
- La máxima capacidad de remoción de metales se obtuvo a pH7, flujo de 0,33mL/min, 10mL de muestra y peso de material 300mg bajo el método tubular.
- El método tubular permitió obtener resultados reproducibles utilizando el principio del método batch, pero a menor escala, disminuyendo drásticamente los tiempos de remoción.
- Se evaluaron y determinaron los porcentajes de remoción de las espumas PU y PU-LI para cada metal en soluciones modelo, obteniendo resultados de 85% para Co, 98% para Ni por

la espuma PU y 99% para Mn, 88% para Cr, 96% para Ni y 97% para Co por la espuma PU-LI.

- La espuma PU-LI es sensible a una gran cantidad de iones en solución, presentando hasta un 100% de porcentaje de remoción de los metales estudiados en matrices reales cuando se manejan soluciones de baja concentración (>1ppm) denominado remoción fina Presentando mayor afinidad por iones en el orden  $Ni^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+}$  y con aplicabilidad a muchos más iones como  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Sb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  entre otros.

## 9. Recomendaciones

Es recomendado trabajar con las mismas condiciones para poder reproducir los experimentos llevados a cabo con el LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>] ya que los detalles como tiempo de contacto y flujo generan un gran impacto en los resultados

Se recomienda hacer uso de la remoción fina de la espuma PU-LI bajo muestras reales con un pretratamiento, dado que la espuma tiende a saturarse fácilmente con todos los iones presentes evitando la remoción total de los iones de interés.

Se recomienda usar el equipo S2PICOFOX usando múltiples patrones internos de concentración similar o cercana a las concentraciones deseadas para el análisis con el fin elegir el más apropiado con menor error en el cálculo de las concentraciones de los elementos deseados, así mismo, trabajar con valores de chi cuadrado pequeños dependiendo de la concentración deseada.

Dadas las propiedades hidrofóbicas del LI [BMIM][NTf<sub>2</sub>] se recomienda profundizar sus estudios aplicados en agua, así como sus aplicaciones con diferentes matrices que puedan inmovilizarlo y hacer máximo uso de la superficie de contacto; su hidrofobicidad permite que este sea arrastrado por el agua cuando se encuentra en una matriz permitiendo una interacción controlada.

**Bibliografía**

- A. K. Katja Amstaetter, Thomas Borch, Philip Larese-Casanova, A. K. (2010). Redox Transformation of Arsenic by Fe ( II ) -Activated Goethite (  $\alpha$ -FeOOH ). *Environmental Science & Technology*, 44(1), 102–108. <https://doi.org/10.1021/es901274s>
- Aelion, C. M., & Conte, B. C. (2004). Susceptibility of Residential Wells to VOC and Nitrate Contamination. *Environmental Science and Technology*, 38(6), 1648–1653. <https://doi.org/10.1021/es030401p>
- Aquino, A., Longaray, F., Oliveira Vieira, M., Jessica, B., Fernandez Rojas, M., Vecchia, F. D., ... Einloft, S. (2014). A New Approach to CO<sub>2</sub> Capture and Conversion Using Imidazolium Based-Ionic Liquids as Sorbent and Catalyze. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 1–7.
- 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>
- Aravindhan, R., Madhan, B., Rao, J. R., Nair, B. U., & Ramasami, T. (2004). Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse. *Environmental Science and Technology*, 38(1), 300–306. <https://doi.org/10.1021/es034427s>
- Betancur, T., Palacio, C., Gaviria, J. I., & Rueda, M. (2013). Methodological proposal to assess groundwater contamination danger: Study case of Bajo Cauca aquifer (Colombia). *Environmental Earth Sciences*, 70(1), 315–328. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2129-6>

- Billy, E. (2012). Application des liquides ioniques a la valorisation des metaux precieux par une voie de chimie verte.
- Borch, T., Kretzschmar, R., & Campbell, K. (2009). Biogeochemical Redox Processes and Their Impact on Contaminant Dynamics Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics, (June 2017), 15–23. <https://doi.org/10.1021/es9026248>
- Bovio, S., Podesta, A., Lenardi, C., & Milani, P. (2009). Evidence of extended solid like layering in [Bmim][NTf2] ionin liquid thin films at room temperature. *J. Phys. Chem. B.*, 113(110), 6600–6603.
- Broderick, E. M., Serban, M., Mezza, B., & Bhattacharyya, A. (2017). Scientific Approach for a Cleaner Environment Using Ionic Liquids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(5), 3681–3684. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02953>
- Carosio, F., & Alongi, J. (2016). Ultra-Fast Layer-by-Layer Approach for Depositing Flame Retardant Coatings on Flexible PU Foams within Seconds. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(10), 6315–6319. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00598>
- 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>
- Clemitsen, I. . (2015). *Castable Polyurethane Elastomers*. (C. Press, Ed.) (2nd ed.).
- Cogollo Valdez, M. D., Salazar Vega, M. A., Cely Pinto, M. J., Pinilla Torres, A. M., Ardila Antolines, J. V., Fernandez Rojas, M., & Carreño Díaz, L. Á. (2018). Effect of the BMIM BF<sub>4</sub> immobilization on oxidized activated carbon in fuel desulfurization. *Advanced Material Letters*,

9(7), 488–493.

Conshohocken, W. (1997). Standard Test Method for Iodine Value of Drying Oils and Fatty Acids 1.

*October*, 86(Reapproved), 6–9. <https://doi.org/10.1520/D0006>

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>

Dharaskar, S. A., Varma, M. N., Shende, D. Z., Yoo, C. K., & Wasewar, K. L. (2013). Synthesis,

characterization and application of 1-butyl-3 methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel. *The Scientific World Journal*, 2013(November).

<https://doi.org/10.1155/2013/395274>

Duczinski, R., Bernard, F., Rojas, M., Duarte, E., Chaban, V., Vecchia, F. D., ... Einloft, S. (2018).

Waste derived MCMRH- supported IL for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Natural Gas*

*Science and Engineering*, 54(February), 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>

Dunn, M. H., Cole, M. L., & Harper, J. B. (2012). Effects of an ionic liquid solvent on the synthesis

of  $\gamma$ - butyrolactones by conjugate addition using NHC organocatalysts. *RSC Advances*, 2(27),

10160–10162. <https://doi.org/10.1039/c2ra21889e>

Ernesto, S., & Remtavares. (2008). Los metales pesados en las aguas residuales. Retrieved April 1,

2017, from <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/02/02/83698>

Eróstegui Revilla, C. P. (2009). Contaminación por metales pesados. *Revista Científica Ciencia*

*Médica*, 12(1), 45–46.

Fernández Rojas, M., Pacheco Miranda, L., Martínez Ramírez, A., Pradilla Quintero, K., Bernard, F.,

- Einloft, S., & Carreño Díaz, L. A. (2017). New biocomposites based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture. *Fluid Phase Equilibria*, *452*, 103–112.  
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.026>
- Fischer, L., Falta, T., Koellensperger, G., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Galanski, M., ... Hann, S. (2011). Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water. *Water Research*, *45*(15), 4601–4614.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.011>
- Franco-Vega, A., Palou, E., Ramírez-Corona, N., López-Malo, A., Hanabusa, K., Suzuki, M., ... Palou, E. (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>
- Gaulke, M., Guschin, V., Knapp, S., Pappert, S., & Eckl, W. (2016). A unified kinetic model for adsorption and desorption – Applied to water on zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, *233*, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.034>
- Geppert-Rybczyńska, M., Lehmann, J. K., Safarov, J., & Heintz, A. (2013). Thermodynamic surface properties of [BMIm][NTf<sub>2</sub>] or [EMIm][NTf<sub>2</sub>] binary mixtures with tetrahydrofuran, acetonitrile or dimethylsulfoxide. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *62*, 104–110.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.02.021>
- Gillispie, E. C., Austin, R. E., Rivera, N. A., Bolich, R., Duckworth, O. W., Bradley, P., ... Polizzotto, M. L. (2016). Soil Weathering as an Engine for Manganese Contamination of Well Water. *Environmental Science and Technology*, *50*(18), 9963–9971.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01686>

- Gudena, K., Rangaiah, G. P., & Lakshminarayanan, S. (2012). Optimal design of a rotating packed bed for VOC stripping from contaminated groundwater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(2), 835–847. <https://doi.org/10.1021/ie201218w>
- Guezzen, B., & Amine Didi, M. (2016). Removal and Analysis of Mercury (II) From Aqueous Solution by Ionic Liquids. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, *07*(03). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000317>
- Hagen Stosnach, A. G. (2001). *Lab Report XRF 423 S2 PICOFOX Analysis of Heavy Metals in Sewage Samples*. Berlin. Retrieved from [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction\\_ElementalAnalysis/TXRF/LabReports/LR\\_s2\\_picofox\\_xrf\\_423\\_Heavy\\_Metals\\_in\\_Sewage\\_rev1\\_2\\_lores.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/TXRF/LabReports/LR_s2_picofox_xrf_423_Heavy_Metals_in_Sewage_rev1_2_lores.pdf)
- Hagen Stosnach, A. G. (2007). *Lab Report XRF 426 S2 PICOFOX Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy - Working Principles*. *Spectroscopy*.
- Hallett, J. P., & Welton, T. (2011). Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. *2. Chemical Reviews*, *111*(5), 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- Hernández-fernández, F. J., Ríos, A. P. D. L., Ginestá, A., Lozano, L. J., Moreno, J. I., Godínez, C., ... Cartagena, E.-. (2010). Use of ionic liquids as green solvents for extraction of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions. *Chemical Engineering Transactions*, *21*, 631–636. <https://doi.org/10.3303/CET1021106>
- Hu, H. W., Wang, J. T., Li, J., Shi, X. Z., Ma, Y. B., Chen, D., & He, J. Z. (2017). Long-term nickel contamination increases the occurrence of antibiotic resistance genes in agricultural soils. *Environmental Science and Technology*, *51*(2), 790–800.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03383>

IDEAM. INSTRUCTIVO PARA LA TOMA DE MUESTRAS DE AGUAS RESIDUALES (2007).

Colombia: IDEAM.

Ivan, D., Rubio, C., Adolfo, R., Calderón, M., & Gualtero, A. P. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales . Una Revisión Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater . A Review, *13*(1), 73–90.

Jorge, L., Salamanca, G., Leal, M. C., Morales, J. F., & Montes, R. E. N. (2013). Minería en Colombia. *Mineria En Colombia Fundamentos Para Superar El Modelo Extractivista*, 209. Retrieved from <http://www.foronacionalambiental.org.co/wp-content/uploads/2011/11/libro-1.pdf#page=89>

Journal, B., Hamidova, R., Kul, I., Safarov, J., Shahverdiyev, A., & Hassel, E. (2015). THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONYL)IMIDE AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURES, *32*(01), 303–316.

Kilpelainen, I., Xie, H., King, a, Granstrom, M., Heikkinen, S., & Argyropoulos, D. S. (2007). article Dissolution of Wood in Ionic Liquids Dissolution of Wood in Ionic Liquids. *October*, *55*(October), 9142–9148. <https://doi.org/10.1021/jf071692e>

Kirchhoff, M. M. (2001). Topics in Green Chemistry. *Journal of Chemical Education*, *78*(12), 1577. <https://doi.org/10.1021/ed078p1577>

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>

Li, M., Zhang, X., Zeng, S., bai, L., Gao, H., Deng, J., ... Zhang, S. (2017). Pebax-based composite membranes with high gas transport properties enhanced by ionic liquids for CO<sub>2</sub> separation. *RSC Adv.*, 7(11), 6422–6431. <https://doi.org/10.1039/C6RA27221E>

Liang, S., Zhu, Y., Wang, H., Wu, T., Tian, C., Wang, J., & Bai, R. (2016). Preparation and Characterization of Thermoregulated Rigid Polyurethane Foams Containing Nanoencapsulated Phase Change Materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(10), 2721–2730. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04543>

Lisseth Guzmán, B., Nava, G., & Díaz, P. (2015). La calidad del agua para consumo humano y su asociación con la morbilidad en Colombia, 2008-2012. (Spanish). *Quality of Water for Human Consumption and Its Association with Morbimortality in Colombia, 2008-2012. (English)*, 35, 177–190. <https://doi.org/10.7705/biomedica.v35i0.2511>

López, T. D. J. R., Lafargue Verdecia, D., González Diaz, O., & Medina Correa, E. (2015). Uso de ósmosis inversa en el hotel Breezes Jibacoa para la desalación de agua de consumo. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, XXXVI(3), 112–125.

Maddah, H. A., Alzhrani, A. S., Bassyouni, M., Abdel-Aziz, M. H., Zoromba, M., & Almalki, A. M. (2018). Evaluation of various membrane filtration modules for the treatment of seawater. *Applied Water Science*, 8(6), 150. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0793-8>

Mahto, A., Mondal, D., Poliseti, V., Bhatt, J., Nidhi, M. R., Prasad, K., & Nataraj, S. K. (2017). Sustainable Water Reclamation from Different Feed Streams by Forward Osmosis Process Using Deep Eutectic Solvents as Reusable Draw Solution. *Industrial and Engineering*

*Chemistry Research*, 56(49), 14623–14632. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03046>

McCluskey, A., Lawrance, G. A., Leitch, S. K., Owen, M. P., & Hamilton, I. C. (2002). Ionic Liquids and Metal Ions: From Green Chemistry to Ore Refining, (3), 199–212.

<https://doi.org/10.1021/bk-2002-0818.ch016>

Meng, X., He, H., Nie, Y., Zhang, X., Zhang, S., & Wang, J. (2017). Temperature-Controlled Reaction-Separation for Conversion of CO<sub>2</sub> to Carbonates with Functional Ionic Liquids Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(4), 3081–3086.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02612>

Ministerio de Agricultura, A. y M. A. E. (2013a). Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Cobalto ( Co ).

Ministerio de Agricultura, A. y M. A. E. (2013b). Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Manganeso ( Mn ).

Ministerio de Agricultura, A. y M. A. E. (2013c). Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Níquel (Ni).

Muñoz Alvares, G. V. (2014). *OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS A PARTIR DE ACEITE DE RICINO*. UNIVERSIDAD ICESI.

Nansai, K., Nakajima, K., Kagawa, S., Kondo, Y., Shigetomi, Y., & Suh, S. (2015). Global mining risk footprint of critical metals necessary for low-carbon technologies: The case of neodymium, cobalt, and platinum in Japan. *Environmental Science and Technology*, 49(4), 2022–2031.

<https://doi.org/10.1021/es504255r>

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. ; NMR M. Yanagisawa and O.

- Yamamoto ; MS, N. Wasada ; ESR, K. Someno ; IR, K. Tanabe and T. Tamura ; Raman, K. Tanabe and J. Hiraishi, K. H. (n.d.). *Spectral database for organic Compounds : SDDBS*. Tsukuba, Ibaraki, Japan : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1999-. Retrieved from <https://search.library.wisc.edu/catalog/9910005236902121>
- 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>
- Ongley, E. D. (1997). *Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos*.
- Peña, R., Romero, R., Martínez, S. L., Ramos, M. J., Martínez, A., & Natividad, R. (2009). Transesterification of castor oil: Effect of catalyst and co-solvent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(3), 1186–1189. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-61549105242&partnerID=40&md5=5517befaa21e029950e350ee8d1cc5b5>
- Pinto, M. L. (2010). Formulation, preparation, and characterization of polyurethane foams. *Journal of Chemical Education*, 87(2), 212–215. <https://doi.org/10.1021/ed8000599>
- Popov, K., Vendilo, A., Pletnev, I., Lajunen, M., Ronkkomaki, H., & Lajunen, L. (2013). Formation of Complexes in RTIL and Ion Separations. *RFID Technology, Security Vulnerabilities, and Countermeasures*, 75–100. <https://doi.org/10.5772/711>
- Prasad, G., Muralidhar Reddy, K., Padamasuvarna, R., Madhu Mohan, T., Vijaya Krishna, T., & Ramesh Kumar, V. (2018). Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide with 2-ethoxyethanol from T = (298.15 to 323.15) K at atmospheric pressure. *Journal of Molecular Liquids*, 251, 335–344.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.015>

Qin, Y., Sheth, J. P., & Sirkar, K. K. (2002). Supported liquid membrane-based pervaporation for VOC removal from water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(14), 3413–3428.

<https://doi.org/10.1021/ie010901w>

Rajendran, A., Ragupathy, D., Priyadarshini, M., Magesh, A., Jaishankar, P., Madhavan, N. S., ...

Balaji, S. (2011). Effective extraction of heavy metals from their effluents using some potential ionic liquids as green chemicals. *E-Journal of Chemistry*, 8(2), 697–702.

<https://doi.org/10.1155/2011/202380>

Rezakazemi, M., Khajeh, A., & Mesbah, M. (2017). Membrane filtration of wastewater from gas and oil production. *Environmental Chemistry Letters*, 16(2), 367–388.

<https://doi.org/10.1007/s10311-017-0693-4>

Ríos, A. P. de los, Hernández-Fernández, F. J., Lozano, L. J., Ginestá, A., Sánchez, S., Larrosa, A., ... Godinez, C. (2011). Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos. *Jornadas de Introduccion a La Invetigacion de La UPCT*, (3), 29–31.

Sainz Martinez, A., Hauzenberger, C., Sahoo, A. R., Csendes, Z., Hoffmann, H., & Bica, K. (2018). Continuous Conversion of Carbon Dioxide to Propylene Carbonate with Supported Ionic

Liquids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, acssuschemeng.8b02627.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02627>

Schneiderman, D. K., Vanderlaan, M. E., Mannion, A. M., Panthani, T. R., Batiste, D. C., Wang, J. Z., ... Hillmyer, M. A. (2016). Chemically Recyclable Biobased Polyurethanes. *ACS Macro*

*Letters*, 5(4), 515–518. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00193>

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012). *La evaluación del impacto ambiental*.

- Shakeela, K., & Rao, G. R. (2018). Thermoreversible, Hydrophobic Ionic Liquids of Keggin-type Polyanions and their Application for the Removal of Metal Ions from Water. *ACS Applied Nano Materials*, *acsanm.8b00920*. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b00920>
- Stojanovic, A., & Keppler, B. K. (2011). Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. *Taylor and Francis*, (17 Oct), 189–203.
- Stosnach, H., & Gross, A. (2007). *LAB REPORT XRF 430 S2 PICOFOX Analysis of Mercury in Tap Water and Orange Juice by TXRF Spectrometry. Analysis.*
- Team, B. N. G. (2007). S2 picofox™ USER MANUAL.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., ... Rogers, R. D. (2002). Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>: Synthesis, characterization, and extraction studies. *Environmental Science and Technology*, *36*(11), 2523–2529. <https://doi.org/10.1021/es0158004>
- 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>
- Williams, D. B., Stoll, M. E., Scott, B. L., Costa, D. A., & Oldham, W. J. (2005). Coordination chemistry of the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion: Molecular interactions in room temperature ionic liquids. *Chemical Communications*, *613*(11), 1438–1440. <https://doi.org/10.1039/b416830e>
- Yim, J. H., Ha, S. J., & Lim, J. S. (2018). Measurement and Correlation of CO<sub>2</sub> Solubility in 1-Ethyl-

3-methylimidazolium ([EMIM]) Cation-Based Ionic Liquids: [EMIM][Ac], [EMIM][Cl], and [EMIM][MeSO<sub>4</sub>]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(3), 508–518.

<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00532>

Yu, Y., Jin, H., Jin, X., Yan, R., Zhang, L., & Chen, X. (2018). Current Pulsated Electrochemical Precipitation for Water Softening. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(18), 6585–6593. research-article. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00448>

Zhou, X., Gingerich, D. B., & Mauter, M. S. (2015). Water Treatment Capacity of Forward-Osmosis Systems Utilizing Power-Plant Waste Heat. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(24), 6378–6389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00460>