

Evaluación de un Composito Basado en el Líquido Iónico [BMIM][NTf₂] Inmovilizado en
Espumas de Poliuretano para la Remoción de Iones en Soluciones Acuosas

Sheylla Tatiana Reyes Atuesta

Trabajo de Grado para Optar el Título de Química

Directora

Luz Ángela Carreño Díaz, Química, Esp., M.Sc., Ph.D.

Codirectora

Marisol Fernández Rojas, Química, M.Sc. Doctora en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A mi madre Luz Mary, por ser mi polo a tierra, por enseñarme apreciar los pequeños detalles de la vida y por ayudarme a desarrollar esa habilidad de la curiosidad.

A mi padre Waldir, por forjar mi carácter y por enseñarme apreciar el valor del conocimiento.

A mi hermano Harvey, compañero y amigo incondicional, siempre enseñándome a pensar en grande.

**“Queda prohibido no sonreír ante los problemas, no luchar por lo que quieres,
abandonarlo todo por miedo a no convertir en realidad tus sueños”-**

Pablo Neruda.

Agradecimientos

A la profesora Luz Ángela Carreño, por el apoyo para la realización de este proyecto, y por enseñarme a que se debe ir un paso adelante de lo que se quiere.

A mi codirectora Marisol Fernández, por su paciencia, disposición para atender mis inquietudes y por el apoyo en el desarrollo de mis ideas.

Al laboratorio de microscopía del Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander; así mismo, al laboratorio Instrumental de Análisis Químico de la escuela de Química, por los análisis realizados.

A mis compañeros de laboratorio, Félix Muñoz, Daniel Cancino y Lorena Isaquita por ser mis cómplices y por aconsejarme en momentos de ideas nubladas.

A mis amigas Iovana Quezada, Luisa Roza y Cindy Romero, por los momentos vividos y por su amistad.

A mis profesores, por tantos conocimientos adquiridos y por enseñarme a ver más allá de las cosas consideradas obvias.

A la Universidad Industrial de Santander, por la formación no sólo profesional sino también humana.

Y a todos aquellos que de una u otra manera ayudaron a la realización de este proyecto.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	19
1. Marco teórico	22
1.1 Iones	22
1.1.1 Ion potasio	22
1.1.2 Ion Cloruro	22
1.2 Líquidos iónicos	23
1.2.1 Líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf2]	24
1.3 Polímeros biodegradables	25
1.3.1 Poliuretano	25
1.3.1.1 Aceite de ricino	26
1.4 Composito	26
2. Estado del arte	27
3. Objetivos	30
3.1 Objetivo General	30

3.2	Objetivos Específicos.....	30
4.	Desarrollo experimental.....	31
4.1	Reactivos, materiales y solventes	31
4.2	Síntesis del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf ₂]	32
4.2.1	Síntesis del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl].....	32
4.2.2	Síntesis del bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf ₂].	33
4.3	Síntesis de materiales de poliuretano	34
4.3.1	Transesterificación del aceite de ricino.....	34
4.3.1.1	Determinación del índice de acidez y el contenido de hidroxilos del poliol modificado .	34
4.3.2	Síntesis de espumas de poliuretano.....	36
4.3.3	Síntesis de compositos a partir de espumas de poliuretano y el líquido iónico [BMIM][NTf ₂].	36
4.3.3.1	Nomenclatura.....	37
4.4	Caracterización de los materiales sintetizados.....	37
4.4.1	Caracterización estructural.....	37
4.4.2	Caracterización morfológica.....	38
4.4.3	Caracterización termogravimétrica.....	38
4.5	Estabilidad del material sintetizado frente a lixiviación con agua.....	38
4.6	Evaluación del material en procesos de remoción de iones.....	39
4.6.1	Ensayos de remoción en las muestras modelo.....	39
4.6.2	Monitoreo de la capacidad de remoción del material	40

4.6.2.1 Preparación de muestras para análisis elemental en el equipo S2 PICOFOX.	42
4.6.2 Preparación de las soluciones modelo	42
4.6.3 Saturación del material	42
4.7 Evaluación del material para procesos de remoción en una muestra real.....	43
4.7.1 Muestreo y preservación de muestras reales.....	43
4.7.1.1 Muestreo y preservación de agua del río de Oro	44
4.7.1.2 Muestreo y preservación de agua de mar.....	44
4.7.2 Evaluación de remoción en muestras reales	44
5. Resultados y discusión	45
5.1 Caracterización de los líquidos iónicos sintetizados.....	45
5.1.1 Caracterización del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl].	45
5.1.2 Caracterización del bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf ₂]	49
5.2 Resultados de la transesterificación del aceite de ricino (poliol).....	54
5.3 Caracterización de PUF y PUF/LI	55
5.3.2 Materiales compuestos a partir de espuma poliuretano y el líquido iónico [BMIM][NTf ₂].	55
5.3.2.1 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	56
5.3.2.2 Análisis por microscopía SEM.	59
5.3.2.1 Análisis termogravimétrico.....	62
5.4 Estabilidad del material frente a lixiviación con agua	64
5.5 Evaluación del proceso de remoción sobre muestras modelo	65
5.5.1 Efecto de la proporción de líquido iónico inmovilizado en la espuma.....	66

5.5.2 Efecto de la concentración de iones K^+ y Cl^- en solución	67
5.5.3 Efecto del pH.	70
5.5.4 Saturación del material.	71
5.6 Evaluación del proceso de remoción en muestra real	72
6. Conclusiones	75
7. Recomendaciones	76
Referencias bibliográficas.....	77
Apéndices.....	89

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf ₂].	24
Figura 2. Publicaciones por año con respecto a los avances relacionados a procesos de desalinización mediante el uso de materiales y de líquidos iónicos.	28
Figura 3. Montaje para ensayos de remoción. (1) Fuente de alimentación con solución de KCl. (2) Sistema de bombeo (bomba peristáltica marca Cole- Parmer). (3) Columna empacada con el composito. (4) Recolección.	40
Figura 4. Espectro FTIR del líquido iónico [BMIM][Cl].	46
Figura 5. Espectros a) ¹ H-RMN y b) ¹³ C- RMN del [BMIM][Cl].	47
Figura 6. Termograma del [BMIM][Cl].	49
Figura 7. Espectro FTIR del líquido iónico [BMIM][NTf ₂].	51
Figura 8. Espectros a) ¹ H-RMN y b) ¹³ C- RMN del [BMIM][NTf ₂].	52
Figura 9. Termograma del [BMIM][NTf ₂].	52
Figura 10. Poliuretano a) Poliuretano formado con el aceite de ricino transesterificado, b) Poliuretano formado con el aceite de ricino sin transesterificar. Laboratorio Instrumental de Análisis Químico. Escuela de Química, UIS. Bucaramanga, 1 de febrero de 2018.	55
Figura 11. Espectros FTIR ATR del líquido iónico [BMIM][NTf ₂], PUF (EB) y PUF/LI (ECo50). a) Espectro de 4000-400 cm ⁻¹ ; b) Espectro de 1650-400 cm ⁻¹ .	59

Figura 12. Micrografías SEM de PUF y PUF/LI. a) EB, b) ECo20, c) ECo30, d) ECo40, e) ECo50. Magnificación 150x (izquierda), 600x (centro) y 3000x (derecha).....	61
Figura 13. Espectro FTIR ATR del residuo obtenido después de tres ciclos de lavado y el líquido iónico [BMIM][NTf ₂].	65

Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del líquido iónico [BMIM][NTf ₂].	24
Tabla 2. Reactivos y solventes.	31
Tabla 3. Reactivos para determinación de índice de acidez y el contenido de hidroxilos.	35
Tabla 4. Nomenclatura empleada para la identificación de los materiales evaluados.	37
Tabla 5. Condiciones de operación para análisis por S2 PICOFOX.	40
Tabla 6. Condiciones de operación para análisis por espectroscopia de absorción atómica	41
Tabla 7. Asignación de las señales FTIR del [BMIM][Cl].	47
Tabla 8. Asignación de las señales ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN del [BMIM][Cl] (400 MHz, CDCl ₃).	48
Tabla 9. Asignación de las señales FTIR del [BMIM][NTf ₂]	53
Tabla 10. Asignación de las señales ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN del [BMIM][NTf ₂] (400 MHz, CDCl ₃).	54
Tabla 11. Índice de acidez y de hidroxilo para el CO y el TCO.	55
Tabla 12. Asignación de las señales FTIR de la PUF (EB) y PUF/LI (ECo50).	57
Tabla 13. Tamaño de poros de los materiales de poliuretano sintetizados.	60
Tabla 14. Análisis semi-cuantitativo elemental de la superficie de la EB y del ECo50.	62
Tabla 15. Etapas de degradación térmica de los materiales sintetizados.	63
Tabla 16. Porcentaje de [BMIM][NTf ₂] perdido después de cada ciclo de interacción con agua.	64

Tabla 17. Porcentaje de remoción de K^+ y Cl^- de los compositos sintetizados con diferentes porcentajes de LI.....	66
Tabla 18. Porcentaje de remoción del composito ECo50 sintetizado según la concentración de iones K^+ y Cl^- en solución.....	67
Tabla 19. Asignación de señales FTIR de los compositos PUF/LI ECo50 antes y ECo50 después del proceso de remoción.	69
Tabla 20. Porcentaje de remoción del composito ECo50 cuando se varía el pH de la muestra. ..	71
Tabla 21. Ensayos de saturación del material.	72
Tabla 22. Mejores condiciones experimentales para el proceso de remoción.....	72
Tabla 23. Resultados del proceso de remoción del composito con una muestra de agua del río de Oro y una muestra de agua de mar.....	74

Lista de Apéndices

Apéndice A. Espectros FTIR ATR de los compositos con diferente porcentaje de [BMIM][NTf ₂]	89
Apéndice B. Señales características del espectro FTIR del [BMIM][NTf ₂], EB, ECo20, ECo30, ECo40 y ECo50	89
Apéndice C. Termogramas para EB, ECo20, ECo30, ECo40 y ECo50.....	91
Apéndice D. Asignación de señales del espectro FTIR del residuo obtenido en la evaluación de la estabilidad del material.	92

Glosario

AAS	<i>Atomic absorption spectroscopy</i> (espectroscopia de absorción atómica)
AC	Acetato de celulosa
[BMIM][Cl]	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio
[BMIM][NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio
CO	Castor oil (aceite de ricino)
DBTDL	Dilaurato de dibutil estaño
DTG	Derivada del porcentaje de masa en función de la temperatura
EB	Espuma blanco de poliuretano
ECo20	Espuma composito con 20% de LI
ECo30	Espuma composito con 30% de LI
ECo40	Espuma composito con 40% de LI
ECo50	Espuma composito con 50% de LI
HDI	Diisocianato de hexametileno
LI	Líquido iónico
Li[NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imidato de litio
LIQS	Laboratorio de investigación en química sostenible
[NTf ₂] ⁻	Bis(trifluorometilsulfonil)imida
PA	Poliamidas aromáticas

PU	Poliuretano
PUF	Polyurethane foam (espuma de poliuretano)
PUF/LI	Polyurethane foam with ionic liquid (espuma de poliuretano con líquido iónico)
Ppm	Partes por millón [mg/L]
%R	Porcentaje de remoción
S2 PICOFOX	Equipo de fluorescencia de rayos X de reflexión total
T _{onset}	Temperatura de descomposición
TCO	Transesterified castor oil (aceite de ricino transesterificado)
TEA	Trietanolamina
TGA	<i>Thermal gravimetric analysis</i> (análisis termogravimétrico)

Resumen

Título: EVALUACIÓN DE UN COMPOSITO BASADO EN EL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM][NTf₂] INMOVILIZADO EN ESPUMAS DE POLIURETANO PARA LA REMOCIÓN DE IONES EN SOLUCIONES ACUOSAS *

Autora: Sheylla Tatiana Reyes Atuesta **

Palabras clave: *poliuretano, líquidos iónicos, compositos, soluciones salinas*

La desalinización es considerada como una alternativa al problema de escasez de agua potable; las diversas metodologías implementadas para la remoción de sales utilizan en su mayoría materiales poliméricos por su versatilidad; sin embargo, algunos suelen ser susceptibles a la exposición de agentes oxidantes o ataques microbiológicos. Por esto, se hace necesario realizar y evaluar materiales biodegradables resistentes, que abran paso a tecnologías más sostenibles en los procesos de tratamiento de aguas saladas. Con el objetivo de hacer un aporte al campo de los materiales para tratamiento de aguas salinas en el presente trabajo de investigación se estudió un material a base de espumas microporosas de poliuretano sintetizadas a partir de aceite de ricino transesterificado a las cuales se les soportó el líquido iónico bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butyl-3-metilimidazolio [BMIM][NTf₂]. Los materiales fueron caracterizados por: espectroscopia infrarroja (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA). Además, se realizó un análisis elemental semi-cuantitativo de la superficie de las microesferas de los materiales mediante EDS. Se evaluó la capacidad de remoción de iones potasio (K⁺) y cloruro (Cl⁻) del material mediante un montaje a contraflujo, y se estudiaron parámetros como: porcentaje de líquido iónico, concentración inicial de iones y pH adecuados para obtener una remoción máxima del 52% de iones K⁺ y un 33% de iones Cl⁻. La cuantificación de los iones se realizó por fluorescencia de rayos X de reflexión total.

*Trabajo de grado para optar al título de Química.

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

Abstract

Title: EVALUATION OF A COMPOSITE BASED ON THE IONIC LIQUID [BMIM][NTf₂] IMMOBILIZED IN POLYURETHANE FOAMS FOR THE REMOVAL OF IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS*

Author: Sheylla Tatiana Reyes Atuesta **

Key words: *polyurethane, ionic liquids, composites, saline solutions*

Desalination is considered as an alternative to solve the potable water scarcity; most of the methodologies implemented for the removal of ions from salty water use polymeric materials due to their versatility; however, some of them are susceptible to exposure of oxidizing agents or microbiological attacks. Therefore, it is necessary to develop and evaluate resistant biodegradable materials, which open the way to more sustainable technologies in the processes of deionization of water. With the aim of making a contribution to the field of materials for saline water treatment in the present research work we studied a material based on microporous polyurethane foams synthesized from transesterified castor oil as a matrix in which the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) [BMIM][NTf₂] was supported. The materials were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and a semi-quantitative elemental analysis of the surface of the microspheres of the materials was carried out by EDS. The capture capacity of potassium (K⁺) and chloride (Cl⁻) ions of the material was evaluated by means of a backflow assembly, and the parameters were determined as: percentage of ionic liquid, concentration of ions and pH suitable for a removal of 52% of K⁺ ions and 33% of Cl⁻ ions. The samples were analyzed by total reflection X-ray fluorescence.

*Research Project to achieve bachelor's Degree in chemistry.

** Universidad Industrial de Santander. Science Faculty. Chemistry Department. Director, Luz Ángela Carreño Díaz. Co-director, Marisol Fernández Rojas.

Introducción

La escasez de agua es uno de los problemas ambientales más críticos que se ha venido presentando durante los últimos años debido al dramático crecimiento poblacional, al rápido desarrollo de los sectores industriales, especialmente del sector agrícola, el cual consume la mayoría de los suministros de agua potable (Wu, Sun, Wang, & Zhang, 2018), y a factores físicos como resultado de la contaminación ambiental o la distribución desigual de este recurso (Alcamo, Henrichs, & Rösch, 2000; Allan, Keulertz, & Woertz, 2015); Colombia, siendo uno de los países con mayor riqueza hídrica, presenta este problema; las áreas hidrográficas más afectadas están en el Caribe, donde la población recibe sólo el 21% de la oferta total de agua superficial del país (IDEAM, 2015). De acuerdo al estudio de disponibilidad de fuentes hídricas en Colombia, impartido por el IDEAM, de no tomarse medidas de conservación y manejo adecuado se visualiza que para el 2025 un 69% de colombianos tendrá alto riesgo de desabastecimiento de agua (IDEAM, 2000).

La desalinización parece ser una alternativa prometedora para el déficit de este recurso; en este proceso se reduce la cantidad de sales disueltas en el agua de mar con el fin de obtener un líquido apto para el consumo (Elimelech & Phillip, 2011). Existen diversas metodologías para la remoción de sales tales como destilación por membrana (Alklaibi & Lior, 2005), nano filtración

(Oatley-Radcliffe et al., 2017) y ósmosis inversa (Jiménez et al., 2017), entre otras, que resultan ser muy costosas por la alta demanda energética que requieren (Elimelech & Phillip, 2011). Gran parte de estas técnicas utilizan materiales poliméricos por su versatilidad (Mattia, Lee, & Calabrò, 2014), en su mayoría membranas, que están hechas de polímeros como acetato de celulosa (AC) y poliamidas aromáticas (PA), los cuales son susceptibles a ataques microbiológicos y a la exposición de agentes oxidantes como el cloruro; al mismo tiempo, son materiales no degradables, los cuales después de cumplir su vida útil generan otro problema ambiental (Park, Freeman, Zhang, Sankir, & McGrath, 2008). Por esta razón, es necesario continuar en la búsqueda de nuevos materiales biodegradables resistentes, que abran paso a procesos más sostenibles en las industrias destinadas a procesos de desalinización; una alternativa es la implementación de materiales compuestos (compositos) basados en líquidos iónicos (LIs) soportados. Estas últimas sustancias han sido ampliamente estudiadas, sus propiedades físico-químicas permiten que estas sales líquidas puedan comportarse como solventes, catalizadores, materiales para extracción y remoción de iones; sin embargo, son compuestos relativamente costosos (Plechkova & Seddon, 2008). Es por esto, que las investigaciones se orientan actualmente hacia su inmovilización en distintas matrices tales como sílice (Alklaibi & Lior, 2005), fibras naturales (Alklaibi & Lior, 2005) y polímeros (Alklaibi & Lior, 2005) con el fin de mejorar las propiedades de los materiales y reducir su cantidad. Por ejemplo, del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf₂] se han reportado altos porcentajes de remoción de iones metálicos tales como Cr³⁺ (Goyal, Jayakumar, & Hashim, 2011), y Zn²⁺, Cd²⁺ y Fe³⁺ (Herna, Moreno, & Godí, 2010); así mismo, de materiales poliméricos como las espumas de poliuretano las cuales han sido evaluadas en torno a la remoción de metales pesados tales como plomo (Pb²⁺) y mercurio (Hg²⁺),

reportando porcentajes de extracción significativos (Chavan et al., 2015), lo que convierte a ambos compuestos en posibles candidatos potenciales para su implementación en procesos de reducción de salinidad. Para ello, en este proyecto de investigación, se evaluó la capacidad de remoción de iones potasio (K^+) e iones cloruro (Cl^-) característicos de aguas salinas, de un composito hecho a base de poliuretano en forma de espuma proveniente del aceite de castor modificado y el líquido iónico [BMIM][NTf₂] soportado en la matriz. El estudio se llevó a cabo bajo diferentes condiciones de pH y concentración de analitos en solución y permitió obtener información acerca de la estabilidad del material y su potencial para tratar soluciones acuosas salinas.

1. Marco teórico

1.1 Iones

El concepto de *ion* fue introducido en el siglo XIX por el físico y químico británico Michael Faraday, el cual lo catalogó como «entidad» transportadora de corriente eléctrica o transportadora de electricidad; estas «entidades» pueden estar cargados positiva (cationes) o negativamente (aniones) (Galache, 1991).

1.1.1 Ion potasio. El ion potasio (K^+), se encuentra presente en sales de solubilidades elevadas y difíciles de precipitar; su comportamiento suele ser muy similar al del sodio en solución. Por lo general, en aguas dulces su concentración no supera los 10 ppm, y en agua de mar contiene alrededor de 400 ppm (Lapeña, 1990).

1.1.2 Ion Cloruro. El ion cloruro (Cl^-) forma sales muy solubles. Suele estar presente en aguas muy salinas e ir acompañado de cationes como el sodio (Na^+), el potasio (K^+), entre otros.

En aguas dulces el contenido de este ion se encuentra entre 10 y 250 ppm; sin embargo, puede variar a concentraciones mayores. Paralelamente, en aguas salobres o en agua de mar su contenido es de alrededor de 20.000 ppm. Un alto contenido de cloruros afecta la potabilidad del agua, ya que puede ser corrosiva (Lapeña, 1990).

1.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) son comúnmente definidos como sales líquidas cuyas temperaturas de fusión están por debajo de 100°C. Por lo general, estas sustancias están compuestas por cationes orgánicos asimétricos que en su mayoría se basan en anillos imidazolios o piridinius, con uno o más grupos alquilo unidos a átomos de nitrógeno o carbono; y de aniones orgánicos o inorgánicos, en los que se incluyen iones haluros, tetrafluoroborato (BF_4^-), el hexafluorofosfato (PF_6^-), y el bis(trifluorometilsulfonil)imida (NTf_2) (Earle & Seddon, 2000; Plechkova & Seddon, 2008), entre otros. Las propiedades de los LIs están determinadas por la estructura y la interacción entre los iones, dentro de las cuales se destacan que presentan baja presión de vapor (baja volatilidad), estabilidad química y térmica, son compuestos no-inflamables, tienen alta conductividad iónica con amplia ventana potencial electroquímica, y presentan un gran rango de polaridades, permitiendo simultáneamente la disolución en sustancias orgánicas e inorgánicas (Marsh, Boxall, & Lichtenthaler, 2004). Estos compuestos han sido utilizados en diferentes campos de investigación como solventes de extracción, o como co-catalizadores en varias reacciones incluyendo catálisis orgánica, síntesis de compuestos inorgánicos, bio-catálisis,

polimerización, extracción de metales, entre otras aplicaciones (Franco-Vega et al., 2014; Plechkova & Seddon, 2008)

1.2.1 Líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf₂]. Este líquido iónico posee un catión orgánico, el cual consta de un anillo imidazolio ramificado con dos cadenas alquílicas, metilo y butilo, en las posiciones 1 y 3 respectivamente; el contraión es el bis(trifluorometilsulfonil)imida, que se categoriza como un anión inorgánico (**Figura 1**). Esta sal posee una viscosidad relativamente baja, y una alta conductividad (Vorotyntsev et al., 2009), y ha sido utilizado en procesos de extracción líquido-líquido por su inmiscibilidad con el agua (Yao & Anderson, 2009). En la **Tabla 1**, se observan algunas de sus propiedades.

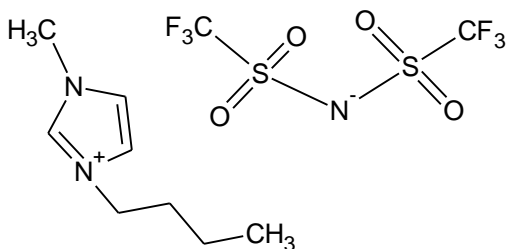


Figura 1. Estructura del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf₂].

Tabla 1.

Propiedades fisicoquímicas del líquido iónico [BMIM][NTf₂].

Estado físico

Líquido

Fórmula molecular	$C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$
Peso molecular	419,39 g/mol
Densidad	1406,9 kg/m ³ (283,15 °K, 100 kPa)
Viscosidad	0,794 Pa.s
Conductividad	0,207 S/m (100kPa)

1.3 Polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables, denominados también biopolímeros, son considerados como materiales que parten de fuentes naturales y pueden ser degradados por acciones enzimáticas y/o descomposición por organismos vivos (bacterias, hongos, entre otros). Los productos de degradación no causan efectos nocivos para el medio ambiente, ni a los organismos terrestres y acuáticos. Estos compuestos se clasifican de acuerdo con el tipo de fuente de la que provienen, la cual puede ser: celulosa, aceites naturales, entre otras. Así mismo, presentan un amplio rango de aplicaciones en los campos de la biotecnología, electroquímica, en la agricultura y también en el sector médico (Niaounakis,2015). Su importancia radica principalmente en el desarrollo de tecnologías económicas y amigables con el medio ambiente (Mohanty, Misra, & Hinrichsen, 2000; Van De Velde & Kiekens, 2002).

1.3.1 Poliuretano. Los poliuretanos (PUs) integran un grupo importante de polímeros sintéticos. La síntesis clásica de estos compuestos envuelve la reacción de un grupo hidroxilo terminal, usualmente aportado por polioles (segmento blando), con un grupo di- o tri- de

poliisocianato (segmento duro), formando enlaces uretanos (Laube et al., 2017). El PU presenta características únicas como elasticidad, elongación, gran resistencia a procesos de corrosión y a sometimiento a altas presiones, lo que permite la facilidad de tomar varias formas como espumas, fibras y membranas, y convertirlo en un candidato potencial para varios campos de aplicación como en las industrias del cuero, pinturas, materiales para prótesis, etc (Khatoun & Ahmad, 2017; Pompei et al., 2017).

1.3.1.1 Aceite de ricino. El aceite de ricino es un aceite de origen vegetal extraído de la semilla de la planta *Ricinus communis* de la familia Euphorbiaceae. Presenta una apariencia viscosa, de color amarillo, es una sustancia no volátil y, en comparación a otros aceites vegetales, tiene un tiempo de vida prolongado. Esta sustancia se caracteriza por presentar un alto contenido de ácido ricinoléico, el cual se encuentra principalmente en forma de triglicérido (alrededor del 90%) y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos. La estructura química del ácido ricinoléico cuenta con tres grupos funcionales claves: el grupo carboxilo, un punto de insaturación y un grupo hidroxilo, los cuales pueden ser alterados llevando a cabo reacciones de esterificación, epoxidación, hidrogenación, entre otras (Ogunniyi, 2006). Debido a su inusual estructura y a la cantidad de grupos hidroxilos que presenta, es adecuado para hacer poliuretano, barnices y pinturas (Calvar, Elena, & Dom, 2007).

1.4 Composito

Un composito, es un material compuesto formado a partir de la combinación de dos o más materiales con características diferentes, los cuales se unen firmemente conservando parcialmente sus propiedades. Este tipo de materiales se sintetizan con el fin de generar un material con mejores propiedades que sus precursores, y pueden ser de origen natural o artificial como: caucho reforzado, aleaciones, polímeros de relleno, etc.(Gehr, Fischer, & Boyd, 1997; Hashin, 1983).

2. Estado del arte

En los últimos años, ha habido un incremento exponencial en el estudio de diferentes materiales que permitan remover sustancias presentes en las distintas fuentes hídricas, específicamente al desarrollo de materiales resistentes, rentables y que puedan ser implementados para tratamientos de aguas con alta concentración en sales disueltas (Geise, Paul, & Freeman, 2014). En la **Figura 2** se observa, el número de publicaciones reportadas en los últimos 33 años con un total de 4283 artículos; sin embargo, en lo que respecta a la utilización de líquidos iónicos para esa misma aplicación se han reportado tan sólo 142 artículos, en su mayoría enfocados a la utilización de estas sustancias para mejorar las propiedades de matrices poliméricas (J. Zhang, Qin, Yang, Guo, & Han, 2017).

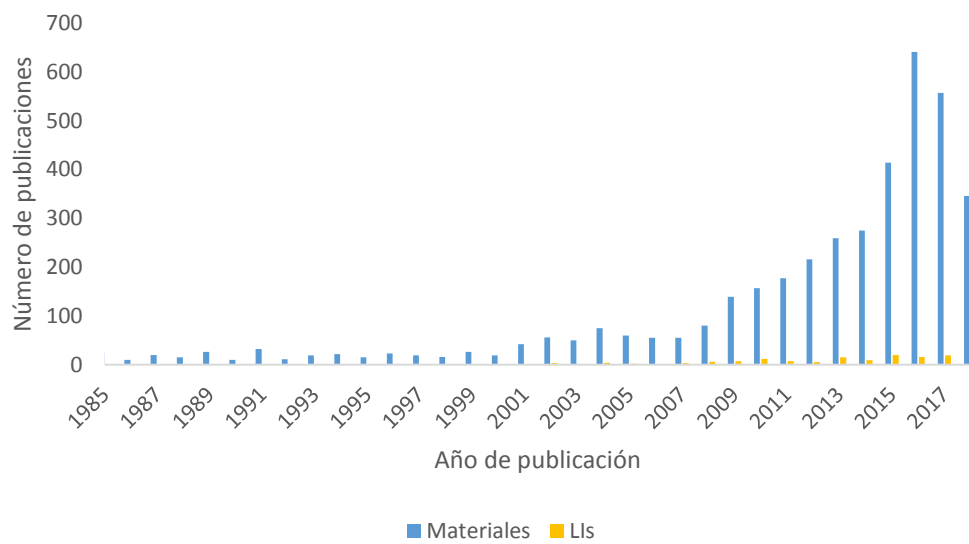


Figura 2. Publicaciones por año con respecto a los avances relacionados a procesos de desalinización mediante el uso de materiales y de líquidos iónicos. Fecha de búsqueda: 20 de septiembre de 2018. Fuente: Scopus. Período de observación: 1985- 2018. Ecuación de la búsqueda para materiales: TITLE-ABS-KEY (“Materials” and “desalination”). Ecuación de la búsqueda para líquidos iónicos: TITLE-ABS-KEY (“ionic liquids” and “desalination”).

Las membranas de acetato de celulosa o de poliamidas, son las más utilizadas en las industrias de desalinización, especialmente para tratamientos de agua de mar (Elimelech & Phillip, 2011); sin embargo, el primer polímero es susceptible a ataques microbiológicos, y el segundo tiene baja resistencia a agentes oxidantes (Park et al., 2008), lo que ocasiona un aumento en el costo del proceso. Por esta razón, las últimas investigaciones se enfocan al desarrollo de materiales sostenibles, de bajo costo y selectivos. Se han publicado varios estudios en donde se aborda el tema de la selectividad de los materiales modificando la superficie con reacciones que permitan la adherencia de grupos polares (Park et al., 2008), o mediante el uso de nanopartículas (Chronakis, 2005), o líquidos iónicos (J. Zhang et al., 2017). Desde el primer reporte en 1914,

realizado por Paul Walden del líquido iónico nitrato de etilamonio ([EtNH₃][NO₃]) hasta la fecha, se han sintetizados cientos de líquidos iónicos, la mayoría de ellos diseñados para aplicaciones específicas (Plechkova & Seddon, 2008), por ejemplo iones de metales pesados (Hg²⁺ y Cd²⁺), han podido ser extraídos con líquidos iónicos basados y modificados de 1-alkil-3-metilimidazolio, $C_nMIM^+(n=4,6,8)$ y aniones de PF₆⁻, entre otros, mostrando también selectividad en la extracción (Visser et al., 2001). En el caso particular de la remoción de iones con LI de muestras de agua salobres, son menos los estudios reportados, sin embargo, en un artículo publicado por el Instituto de Chimie en Francia, se estudió la interacción de estos iones con el líquido iónico [BMIM][NTf₂], en donde se llegó a la conclusión que posiblemente puede existir una asociación de estas especies si son solvatadas por los iones del LI, permitiendo removerlos de soluciones salinas (Sieffert et al., 2007).

Dentro de los materiales que presentan un bajo costo, cabe resaltar el poliuretano. Al usar como ecuación de búsqueda: *TITLE-ABS-KEY* (“polyurethane” AND “foam” AND “desalination”) en la base de datos *Scopus*, se obtuvieron sólo 12 documentos reportados, dentro de los cuales cabe resaltar el trabajo publicado en el 2016 por Melichová y Luptáková, en donde se reporta la remoción de plomo (Pb²⁺) por diferentes materiales adsorbentes de bajo costo, dentro de los cuales están las espumas de poliuretano (Melichová & Luptáková, 2016).

De lo mostrado en la evaluación cuantitativa, se concluye que la investigación de materiales compuestos (compositos) basados en poliuretanos modificados con líquidos iónicos es deficiente para esa aplicación. Estos materiales poseen propiedades que requieren estudios más rigurosos en los que se analice su estabilidad ante el solvente agua, y su capacidad en la captura de iones comunes presentes en soluciones salinas.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Desarrollar un composito sostenible y amigable con el medio ambiente a partir del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf₂] inmovilizado sobre una matriz de poliuretano, para la remoción de iones presentes en soluciones acuosas.

3.2 Objetivos Específicos

- Obtener espumas de poliuretano empleando como polirol aceite de ricino transesterificado con trietanolamina y como diisocianato: 1,6- hexametileno diisocianato HDI.
- Sintetizar y caracterizar el líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf₂] y obtener biocompositos a base del BMIM][NTf₂] soportado en espumas de poliuretano estableciendo sus propiedades por medio de análisis estructural, morfológico y termogravimétrico.
- Evaluar la capacidad de remoción de iones cloruro (Cl⁻) y potasio (K⁺) de la matriz de poliuretano y de los biocompositos usando disoluciones modelo, bajo los parámetros:

proporción de líquido iónico, concentración de iones en solución y pH, para así establecer las condiciones óptimas de remoción.

- Evaluar la capacidad de remoción del material bajo las condiciones óptimas establecidas a una muestra de agua de río y agua de mar.

4. Desarrollo experimental

4.1 Reactivos, materiales y solventes

En la **Tabla 2**, se muestran los reactivos y materiales que se utilizaron durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Tabla 2.
Reactivos y solventes.

NOMBRE	ESPECIFICACIONES
Reactivos	
1-clorobutano	Pureza: ≥ 99 ; <i>Merck</i> (Darmstadt; Alemania)
1-metilimidazolio	Pureza: ≥ 99 ; <i>Merck</i> (Darmstadt; Alemania)
Aceite de ricino	<i>Laboratorios León</i> (Bucaramanga; Colombia)
Aceite de silicona	<i>Ingequímicas</i> (Bucaramanga; Colombia)
Ácido nítrico	Pureza: 65%; <i>Sigma Aldrich</i> (St.Louis, MO,

	EE.UU.)
Bis(trifluorometilsulfonil)imidato de litio	Pureza: $\geq 98\%$; <i>Sigma Aldrich</i> (St.Louis, MO, EE.UU.)
Bis(trifluorometilsulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazolio	Sintetizado
Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio	Sintetizado
Cloruro de potasio	<i>Merck</i> (Darmstadt; Alemania)
Dialurato de dibutilestaño	Pureza: 95; <i>Sigma Aldrich</i> (St.Louis, MO, EE.UU.)
Diisocianato de hexametileno	Pureza: 99; <i>Merck</i> (Darmstadt; Alemania)
Trietanolamina	Pureza: 99; <i>AppliChem</i>

Solventes

Agua desionizada

4.2 Síntesis del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf₂]

4.2.1 Síntesis del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl]. En un balón de tres bocas de 100 mL se adicionaron 26 g de 1-metilimidazol (2 mol) y 44 g de 1-clorobutano (3 mol). La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte de N₂ con agitación constante a 90 °C durante 24 h y después se enfrió a temperatura ambiente; se observó la formación de dos fases. Luego se removió el exceso de 1-clorobutano (fase superior) usando una bomba de vacío. Al producto sobrante (líquido iónico [BMIM][Cl]) se le realizaron dos procesos de purificación; en el primero el líquido iónico se disolvió en cantidades mínimas de acetonitrilo, luego este se adicionó gota a gota sobre una solución de tolueno seco, se retiró el sobrenadante y por último se secó al vacío. En el segundo proceso de purificación, se lavó el producto obtenido del primer

procedimiento tres veces con acetato de etilo (13 mL en cada lavado). Posteriormente el solvente se removió por calentamiento al vacío a una temperatura de 50°C por 2 h. El producto se caracterizó por FTIR para la determinación de los grupos funcionales en un espectrómetro Bruker Tensor II en modo reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) en el rango de 400-4000 cm^{-1} , ^1H -RMN, ^{13}C -RMN para la elucidación estructural de la sal mediante un espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz, usando CDCl_3 como solvente. Para el análisis de TGA se usó un equipo NETZSCH STA-449 F5. Se pesaron 10 mg de LI y se colocaron en un crisol de Rh/Pt que se calentó en atmósfera de nitrógeno en un rango de temperatura: 30-600 °C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min para la determinación de su estabilidad térmica. El tiempo del análisis fue de 28 min (Dharaskar, Wasewar, Varma, & Shende, 2016).

4.2.2 Síntesis del bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf2]. En un balón de dos bocas de 50 mL se mezclaron 2 g de bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio (6.96 mmol) y 1.8 g de [BMIM][Cl] sintetizado (10.4 mmol) en soluciones acuosas, la relación molar entre la sal de litio y el [BMIM][Cl] fue de 1:1.5. La reacción se realizó en atmósfera inerte de N_2 a temperatura ambiente durante 24 h. Se obtuvo un líquido amarillo, al cual se le realizaron diez lavados con agua desionizada (cada lavado con 8.5 mL) para remover la sal de LiCl sobrante. Por último, el líquido iónico fue calentado al vacío a 80 °C por 6 h para remover el exceso de agua. El producto se caracterizó por FTIR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y TGA usando los mismos equipos y las mismas condiciones de análisis en los que se llevaron a cabo la caracterización del [BMIM][Cl] (Yao & Anderson, 2009).

4.3 Síntesis de materiales de poliuretano

4.3.1 Transesterificación del aceite de ricino. Inicialmente, se realizó una modificación del aceite de ricino (CO) usado como poliol para la síntesis de poliuretano por medio de una reacción de transesterificación con el fin de aumentar su índice de hidroxilo. La reacción se realizó en un balón de cinco bocas de 500 mL equipado con un condensador, agitador mecánico y termómetro en atmósfera inerte de N₂. Se mezclaron 114 g (0.122 mol) de aceite de ricino (CO, castor oil) y trietanolamina (TEA), en relación molar 2:1 al CO. Luego, se adicionaron 0.3 g de óxido de plomo (PbO) como catalizador, correspondientes al 0.2% en relación con el total de masa entre el CO y la TEA. La mezcla se calentó por 2 h a 150°C (Dave & Patel, 2017) (Pacheco, 2017).

4.3.1.1 Determinación del índice de acidez y el contenido de hidroxilos del poliol modificado. Los procedimientos para determinar el índice de acidez y el contenido de grupos OH del aceite de ricino modificado se basaron según lo indicado en la norma ASTM D1957-95 (Chemicals et al., 1995). Este método de prueba implica la acetilación de grupos hidroxilo contenidos en ácidos grasos usando piridina como solvente. Para eso, se realizaron tres montajes de reflujo por 1 h en donde se llevaron a cabo las reacciones de acetilación del TCO, blanco de acetilación y determinación de índice de acidez del TCO. En la **Tabla3** se encuentran las cantidades adicionadas de cada uno de los reactivos que se usaron para cada prueba. Pasada la hora de reflujo, se adicionaron 10 mL de agua desionizada y se dejó un tiempo de 10 minutos más en reflujo los tres montajes. Las soluciones se dejaron reposar hasta alcanzar la temperatura

ambiente y se les adicionaron *ca.* 25 mL de n-butiralcohol. Finalmente, se les adicionó 1 mL de solución indicadora de fenolftaleína a cada uno y se titularon con una solución alcohólica de KOH 0.5 N hasta punto final rosa pálido.

Tabla 3.

Reactivos para determinación de índice de acidez y el contenido de hidroxilos.

Reactivos↓	Contenido de hidroxilos			Índice de acidez
	Reacción→	Acetilación	Blanco de acetilación	
TCO (g)		2	-	10
Solución acético (mL)	piridina/anhídrido	5	5	-
Piridina fenolftaleína (mL)	neutralizada con	-	-	10
Tiempo: 1 h		REFLUJO		
Agua desionizada (mL)		10	10	10
Tiempo: 10 min		REFLUJO		
n- butiralcohol (mL)		25	25	25
Solución de fenolftaleína (mL)		1	1	1

Los cálculos para el índice de acidez y el valor de grupos hidroxilo se realizaron mediante las ecuaciones 1 y 2 respectivamente, y se expresaron como número de miligramos de KOH equivalente al contenido de hidroxilo de 1 g de muestra.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{A * 56.1 * N}{C} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\text{Valor de OH} = \frac{B + (SA/C) - V}{S} N * 56.1 \quad \text{Ecuación 2}$$

A: mL de solución de KOH requeridos para titular el valor de acidez

B: mL de solución de KOH requeridos para titular el blanco de acetilación

C: gramos de muestra usada en el ensayo de determinación de acidez.

V: mL solución de KOH requerida en la titulación del montaje de acetilación, y

S: gramos de muestra usada para la reacción de acetilación.

4.3.2 Síntesis de espumas de poliuretano. El poliuretano en forma de espuma se sintetizó en un vaso de precipitado, en donde se adicionaron 1,05 g de TCO (poliol), aceite de silicona (6%), dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) (0,1%) como catalizador y agua desionizada (1%) como agente espumante. La mezcla resultante se agitó a 1200 rpm por 30 minutos. Posteriormente, se disminuyó la agitación a 600 rpm y se adicionó el diisocianato de hexametileno (HDI) en relación 1:1,7; se continuó la agitación hasta el crecimiento de la espuma. Se dejó un tiempo de curado de 12 horas. Los porcentajes de los reactivos se calcularon a partir de la masa total entre el TCO y el HDI (Pacheco, 2017)

4.3.3 Síntesis de compositos a partir de espumas de poliuretano y el líquido iónico [BMIM][NTf2]. Para la síntesis de los compositos se utilizaron, conservando las proporciones, los mismos precursores de las espumas de poliuretano los cuales fueron: TCO, DBTDL, aceite

de silicona, agua desionizada y HDI, adicionando el líquido iónico [BMIM][NTf₂] en proporciones de 20, 30, 40 y 50 % respecto a la masa del polirol TCO y HDI.

4.3.3.1 Nomenclatura. En la **Tabla 4** se muestra la nomenclatura que se empleó en el presente trabajo para la identificación de cada material sintetizado y evaluado.

Tabla 4.

Nomenclatura empleada para la identificación de los materiales evaluados.

Abreviación	Descripción
EB	Espuma blanco (espumas sin líquido iónico)
ECo20	Espuma composito con el 20% de [BMIM][NTf ₂]
ECo30	Espuma composito con el 30% de [BMIM][NTf ₂]
ECo40	Espuma composito con el 40% de [BMIM][NTf ₂]
ECo50	Espuma composito con el 50% de [BMIM][NTf ₂]

4.4 Caracterización de los materiales sintetizados

4.4.1 Caracterización estructural. El análisis estructural de las espumas de poliuretano y de los materiales compuestos se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) en el espectrómetro Bruker Tensor II en modo reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) en el rango de 400-4000 cm⁻¹.

4.4.2 Caracterización morfológica. El análisis morfológico de los materiales sintetizados se realizó en un microscopio electrónico de barrido (FEG, por sus siglas en inglés) acoplado a un detector de electrones retrodispersados (BSE). Las espumas se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y se recubrieron con oro en un equipo de recubrimiento Quorum 150ES. Las imágenes fueron tomadas en alto vacío con un voltaje de aceleración de 25 kV. Así mismo, se realizó un análisis semi-cuantitativo de los elementos químicos presentes en la superficie de las espumas por EDS (Energy- Dispersive Spectroscopy), utilizando el mismo microscopio acoplado a un detector EDAX APOLO X con una resolución de 126,1 eV (en, Mn $K\alpha$). Los resultados fueron obtenidos y procesados por el software EDX Genesis.

4.4.3 Caracterización termogravimétrica. Para los análisis termogravimétricos se pesaron 10 mg de material en un crisol Pt/Rh. Estos se realizaron en atmósfera de nitrógeno en un rango de temperatura de 30 a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en un equipo NETZSCH STA- 449 F5. Los resultados fueron procesados y analizados en el programa Proteus.

4.5 Estabilidad del material sintetizado frente a lixiviación con agua

Para evaluar la estabilidad del material frente a procesos de lixiviación con agua, se realizó un análisis por pérdida de peso. La prueba consistió en preparar una columna de extracción, adicionando 140 mg de composito con 50% de [BMIM][NTf₂] en una pipeta Pasteur. Se pesó previamente la columna y después se hicieron circular 100 mL de agua desionizada usando una bomba peristáltica marca *Cole- Parmer*. Se dejó secar la mini-columna a una temperatura de 80

°C por un periodo de 24 horas, y se pesó nuevamente. Este procedimiento se realizó dos veces más, para un volumen total de 300 mL de agua circulada por el sistema. Se calculó el porcentaje de pérdida de masa de acuerdo con la Ecuación 3

$$\%P\acute{e}rdida\ de\ masa = \frac{(W_{C.I} - W_{C.Cn})}{W_{Co}} * 100 \quad Ecuaci\acute{o}n\ 3$$

Donde

$W_{C.I}$: peso en miligramos de la columna previa a los lavados

$W_{C.Cn}$: peso en miligramos de la columna en el ciclo n (1,2,3,4) de lavado

W_{Co} : peso en miligramos del composito adicionado a la columna.

4.6 Evaluaci3n del material en procesos de remoci3n de iones

4.6.1 Ensayos de remoci3n en las muestras modelo. Inicialmente, se prepararon las columnas de extracci3n, que consistieron en pipetas Pasteur de 150 mm a las cuales se le adicionaron 140 mg del composito. Se mantuvo la misma cantidad de espuma empacada en cada uno de los ensayos. En la **Figura 3**, se encuentra el montaje utilizado para los procesos de remoci3n; se emplearon mangueras Masterflex # 13 y #14 como conectoras en el sistema de extracci3n.

Los ensayos se llevaron a cabo bombeando a contraflujo 10 mL de una soluci3n modelo de KCl a trav3s de la columna empacada con el material a un flujo 3 mL/min. Cada prueba se hizo por triplicado.



Figura 3. Montaje para ensayos de remoción. (1) Fuente de alimentación con solución de KCl. (2) Sistema de bombeo (bomba peristáltica marca *Cole-Parmer*). (3) Columna empacada con el compuesto. (4) Recolección. Laboratorio de investigación en química sostenible, LIQS. UIS. Bucaramanga, 20 de septiembre del 2018.

4.6.2 Monitoreo de la capacidad de remoción del material. Las muestras recolectadas después de cada proceso de remoción se analizaron por medio de fluorescencia de rayos X de reflexión total, para esto se utilizó el equipo S2 PICOFOX marca *Bruker Nano GmbH*. Así mismo, los resultados fueron procesados y analizados en el programa SPECTRA. Los análisis se realizaron bajo las siguientes condiciones de operación (**Tabla5**):

Tabla5.

Condiciones de operación para análisis por S2 PICOFOX.

Parámetros	Condiciones
------------	-------------

• Tipo de muestra:	Líquida.
• Método de cuantificación:	Volumen. (excluyendo Si, Ar y Mo)
• Excitación:	Lámpara de Mo, radiación K.
• Tiempo de medición:	200 segundos
• Voltaje:	50 kV
• Corriente:	604 μ A

Para la determinación de sodio en las muestras reales se empleó un espectrofotómetro AA marca Thermo Electro Corporation, ya que en el equipo de fluorescencia S2 PICOFOX la detección de este ion es de baja intensidad (Spectroscopy & Fluorescence, s.f). Las muestras se diluyeron tal forma que su concentración linealidad del ion, entre 0 a 1 ppm. Las condiciones experimentales se encuentran en la **Tabla 6**

Tabla 6.

Condiciones de operación para análisis por espectroscopia de absorción atómica

Parámetros	Condiciones
• Elemento	Na
• Longitud de onda	589 nm
• Tiempo de medida	4s.
• Tipo de llama	Aire- Acetileno
• Toma del nebulizador	4s
• Altura del mechero	7,0 mm

4.6.2.1 Preparación de muestras para análisis elemental en el equipo S2 PICOFOX. La cuantificación elemental de los iones potasio y cloruro se llevó a cabo por el método de estándar interno usando un patrón de cobre, el cual se adicionó a cada muestra (previamente diluida) de tal manera que su concentración fuera cercana a la de los iones en solución. Se tomaron 5 μL de una solución de silicona al 0,1% en isopropanol y se transfirieron a un portamuestra de cuarzo, el cual se colocó en una placa de calentamiento para evaporar el isopropapol, luego se adicionaron en el porta muestras 10 μL de la solución diluida a analizar y se colocó sobre la placa de calentamiento nuevamente. Posteriormente, se dejó que los discos alcanzaran la temperatura ambiente y se continuó con el análisis de las muestras bajo las condiciones de operación mencionadas en la Tabla5 (Spectroscopy & Fluorescence, s.f).

4.6.2 Preparación de las soluciones modelo. Inicialmente, se partió de una solución de 1000 mg/L de KCl preparada con agua desionizada. A partir de esta, se prepararon soluciones modelo de 200, 400, 600 y 750 ppm en agua desionizada. Para ajustar el pH de las soluciones a condiciones ácidas y básicas se utilizaron respectivamente soluciones de HNO_3 6 M y NaOH 6 M.

4.6.3 Saturación del material. El nivel de saturación del material se evaluó adicionando 5 mL de una solución modelo con una concentración de 200 ppm de KCl, los cuales se hicieron circular a través de la columna empacada con 140 mg del composito con el 50% de [BMIM][NTf₂]. La muestra se almacenó y se pasaron tres porciones más 5 mL de la solución

modelo para un total de 20 mL. Finalmente, las muestras recolectadas se analizaron y se determinó el porcentaje de remoción luego de cada ciclo de uso mediante la Ecuación 4.

$$\%Remoción = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde

C_i : concentración inicial en ppm de la solución de KCl

C_f : concentración final en ppm de la solución de KCl

4.7 Evaluación del material para procesos de remoción en una muestra real

Luego de que se determinaron los mejores valores de los parámetros estudiados en las muestras modelo se realizaron ensayos de remoción en dos muestras reales: una muestra de río recolectada del río de Oro del municipio San Juan de Girón y una muestra de agua de mar, tomada de la localidad de playa blanca, Santa Marta.

4.7.1 Muestreo y preservación de muestras reales. El muestreo de las dos matrices de agua se llevó a cabo de acuerdo con los procedimientos establecidos por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), y por el Instituto de Investigaciones Marinas y costeras “José Benito Vives de Andrés” (INVEMAR), para agua de río y agua de mar respectivamente.

4.7.1.1 Muestreo y preservación de agua del río de Oro. El muestreo se realizó en tres puntos del río de Oro en la zona del Palenque, ubicado en el municipio de San Juan de Girón, Santander. Posteriormente, las muestras fueron preservadas con ácido nítrico a un $\text{pH} < 2$, como lo indica la norma establecida por el IDEAM para análisis de metales y así mismo en el instructivo para la toma de muestras de aguas (Para, Toma, & Aguas, 2007).

4.7.1.2 Muestreo y preservación de agua de mar. El muestreo se realizó de manera superficial a una distancia de 10 m de la orilla, sumergiendo un recipiente de plástico a una profundidad de 25 cm. Las muestras fueron recolectadas de playa blanca, ubicada en la ciudad de Santa Marta, en el departamento de Magdalena, Colombia. La muestra se llevó con ácido nítrico a un $\text{pH} < 2$, como lo indica la norma para análisis de metales.

4.7.2 Evaluación de remoción en muestras reales. Previamente se analizó la composición elemental de ambas muestras con el equipo S2 PICOFOX. Para la muestra de río de Oro el análisis se hizo bajo los mismos parámetros mencionados anteriormente tanto en la preparación de la muestra como en la medición en el equipo (**Tabla 5**). La muestra de agua de mar, debido a su alta concentración de iones, se monitoreó bajo el método de cuantificación Standarless (Blanco 0%). Posteriormente, se tomaron 10 mL de cada muestra, y se pasaron por una columna empacada con 140 mg de material con el 50% de líquido iónico bajo un pH de 7; la muestra se recolectó y finalmente se analizó por el equipo S2 PICOFOX.

5. Resultados y discusión

5.1 Caracterización de los líquidos iónicos sintetizados

5.1.1 Caracterización del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl]. La caracterización del líquido iónico [BMIM][Cl] se llevó a cabo mediante un análisis estructural y térmico usando las técnicas FTIR, RMN (^1H , ^{13}C) y TGA; los espectros FTIR y RMN se muestran en las **Figuras 4-5**, y la identificación de las señales en las **Tablas 7 y 8**, respectivamente. En el espectro FTIR (**Figura 4**) se identificaron señales características del catión 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]⁺ entre 3078-3380 cm^{-1} correspondiente a la formación de la sal entre la amina cuaternaria y el cloruro; así mismo, señales en 1633 y 1568 cm^{-1} debido a los estiramiento C=C y C=N C (Chiappe, Mezzetta, Pomelli, Puccini, & Seggiani, 2016; Dharaskar, Varma, Shende, Yoo, & Wasewar, 2013). En los espectros de RMN (**Figura 5**)-se observan ocho señales correspondientes a los desplazamientos químicos de los hidrógenos (**Figura 5.a**) y de los carbonos (**Figura 5.b**) presentes en el catión [BMIM]⁺. Las señales reportadas en la **Tabla 8** del espectro ^1H -RMN de la integración y la multiplicidad por el desdoblamiento espín-espín de los hidrógenos permitieron confirmar la obtención del LI; los cuales son resultados que coinciden con lo reportado en la literatura (Dharaskar et al., 2013).

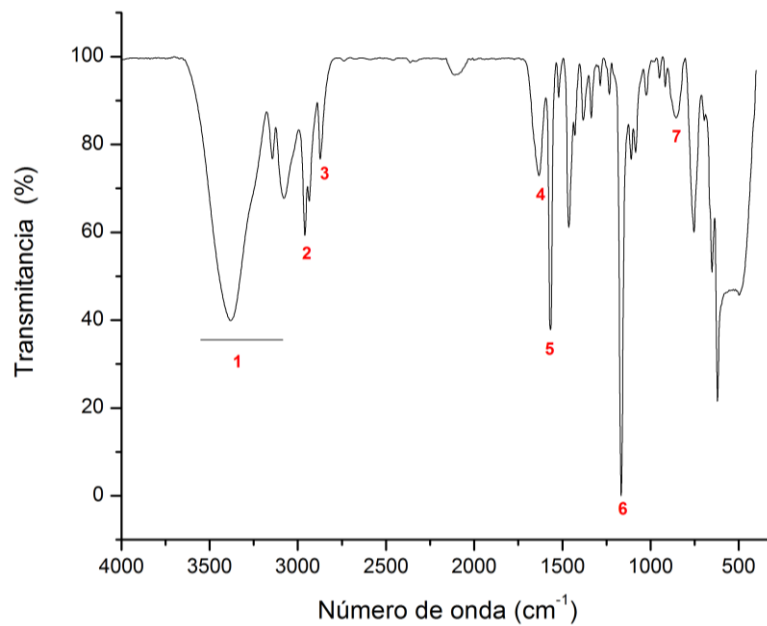
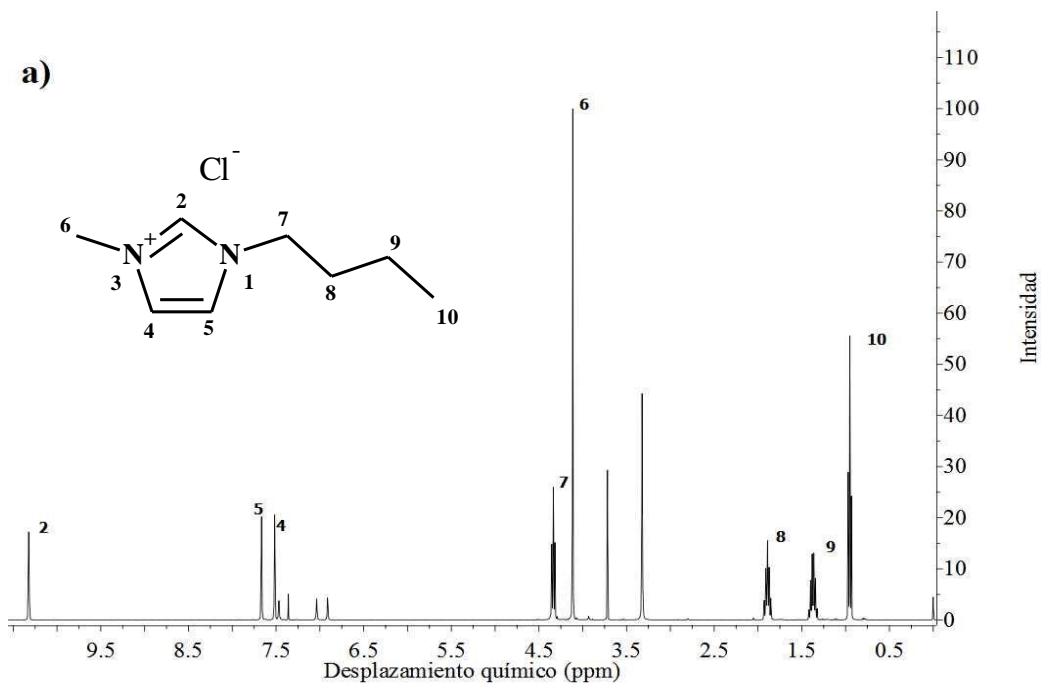


Figura 4. Espectro FTIR del líquido iónico [BMIM][Cl].



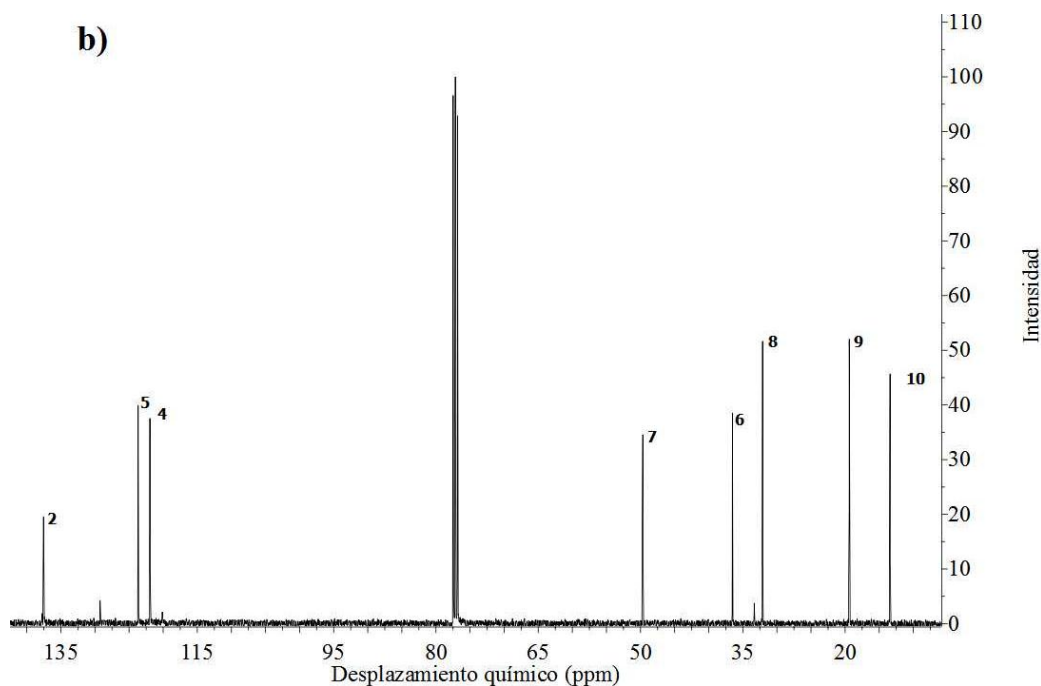


Figura 5. Espectros a) ^1H -RMN y b) ^{13}C - RMN del [BMIM][Cl].

Tabla 7.

Asignación de las señales FTIR del [BMIM][Cl]

No.	Asignación de señales	Número de onda (cm^{-1})
1	Formación de la sal entre la amina cuaternaria y el cloruro	3078-3380
2	C-H estiramiento asimétrico (CH_3 , CH_2)	2960
3	C-H estiramiento simétrico (CH_3 , CH_2)	2873
4	$\text{CH}_3(\text{N})$ estiramiento, $\text{CH}_2(\text{N})\text{CN}$ estiramiento, C=C estiramiento (anillo imidazol)	1633
5	C=N estiramiento	1568
6	C-H flexión	1167

Tabla 8.

Asignación de las señales ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del [BMIM][Cl] (400 MHz, CDCl_3).

^1H -RMN			^{13}C -RMN	
Asignación de señales	de	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación de señales	Desplazamiento químico (ppm)
1H, s, NCHN		10,32	NCHN	137,55
1H, s, CH ₃ NCHCHN		7,67	CH ₃ NCHCHN	123,67
1H, d, CH ₃ NCHCHN		7,52	CH ₃ NCHCHN	121,94
2H, t, NCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃		4,34	NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	49,67
3H, s, CH ₃ NCHN		4,11	NCH ₃	33,33
2H, m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		1,89	NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	32,10
2H, m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		1,38	NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	19,39
3H, t, NCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃		0,95	NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13,40

La estabilidad térmica del LI se determinó mediante análisis termogravimétrico. La temperatura de descomposición (T_{onset}) del [BMIM][Cl] fue de 281,6 °C, con una temperatura inicial del proceso alrededor de 229 °C y una temperatura final aproximada de 340 °C con una pérdida de masa del 74,99% como se observa en la **Figura 6**. Estos datos son cercanos a los reportado por Swapnil et al. (Dharaskar et al., 2013).

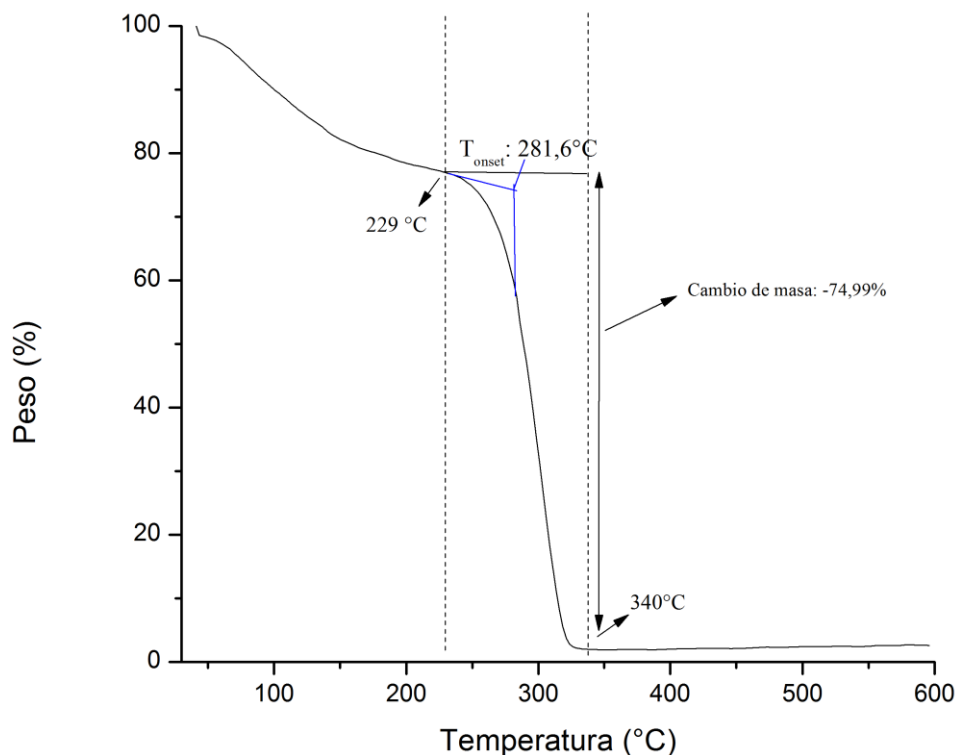


Figura 6. Termograma del [BMIM][Cl].

5.1.2 Caracterización del bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][NTf₂]. En las Figuras 7, 8 y 9 se encuentran los resultados de la caracterización estructural y térmica del líquido iónico [BMIM][NTf₂] mediante las técnicas FTIR, RMN (¹H y ¹³C) y TGA. En el espectro FTIR se identificaron las señales características del catión, 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]⁺ en 3157 y 1572 cm⁻¹ correspondientes a estiramientos de los carbonos del anillo imidazolio y de los enlaces CH₃(N) y CH₂(N)CN, respectivamente. Así mismo, se identificaron señales características del anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida [NTf₂]⁻ en la huella dactilar (en el rango 500-800 cm⁻¹) del espectro a 739, 652 y 612 cm⁻¹ correspondientes a

flexiones de los enlaces CF_3 , S-N-S y SO_2 (Ho, Bahr, Kempter, & Osnabru, 2008; Jeon et al., 2008; Kiefer, Fries, & Leipertz, 2007; Nanda & Damodaran, 2018; Paulechka et al., 2009; Shang et al., 2017).

Mediante los resultados obtenidos por RMN (**Figura 8**) se identificaron ocho señales que corresponden a los desplazamientos químicos de los hidrógenos y de los carbonos del anillo imidazolio; además, se observaron las señales de los carbonos del anión $[\text{NTf}_2]^-$ a 115 y 125 ppm (**Figura 8.b**). La asignación de las bandas de los espectros FTIR y RMN se resumen en las Tablas **9** y **10**, respectivamente. En el termograma del $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ (**Figura 9**) se observó que la temperatura de descomposición (T_{onset}) del LI fue de $467,3\text{ }^\circ\text{C}$, con una temperatura inicial del proceso alrededor de $398\text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura final aproximada de $519\text{ }^\circ\text{C}$ y una pérdida de masa del 94,82%. Estos datos coinciden con los reportados en la literatura, con esta caracterización se corroboró que el LI sintetizado correspondía al $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ (Jeon et al., 2008; Nanda & Damodaran, 2018).

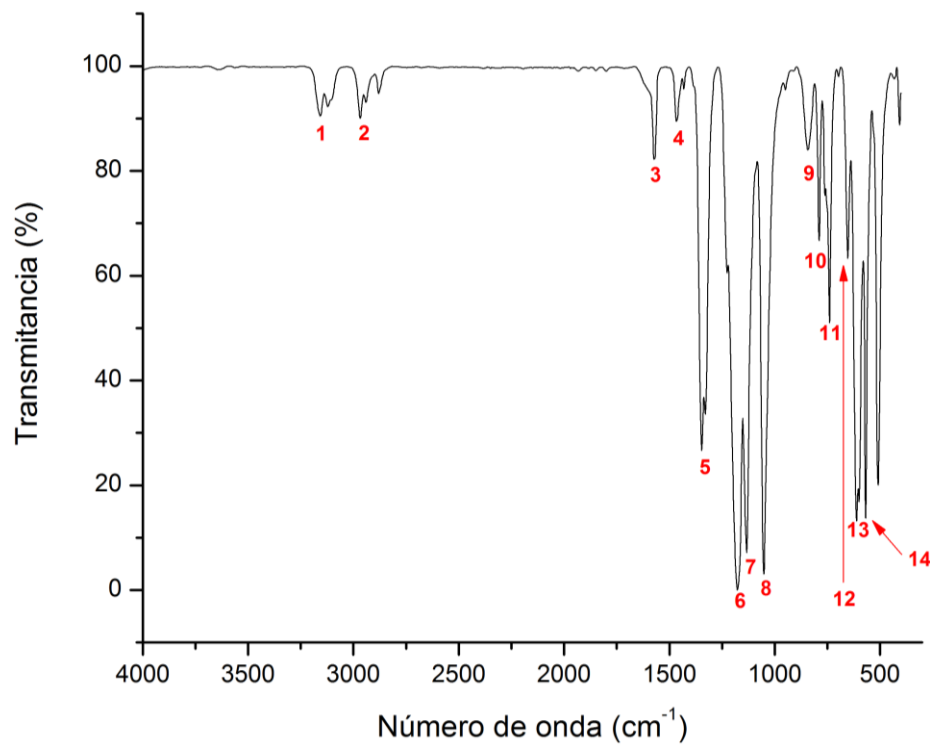
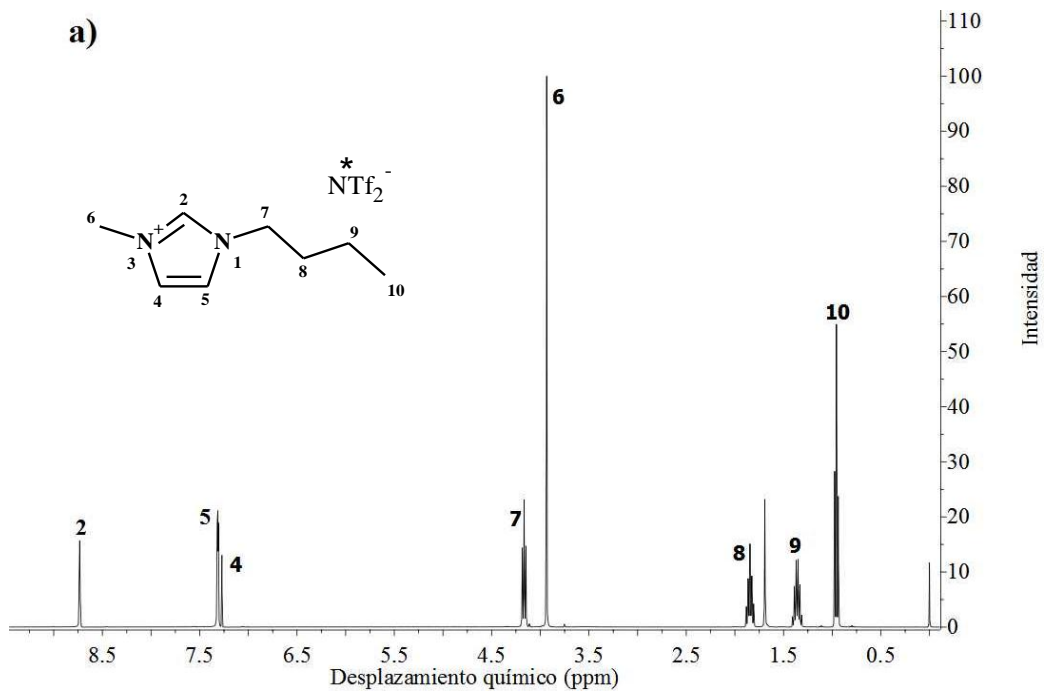


Figura 7. Espectro FTIR del líquido iónico [BMIM][NTf₂]



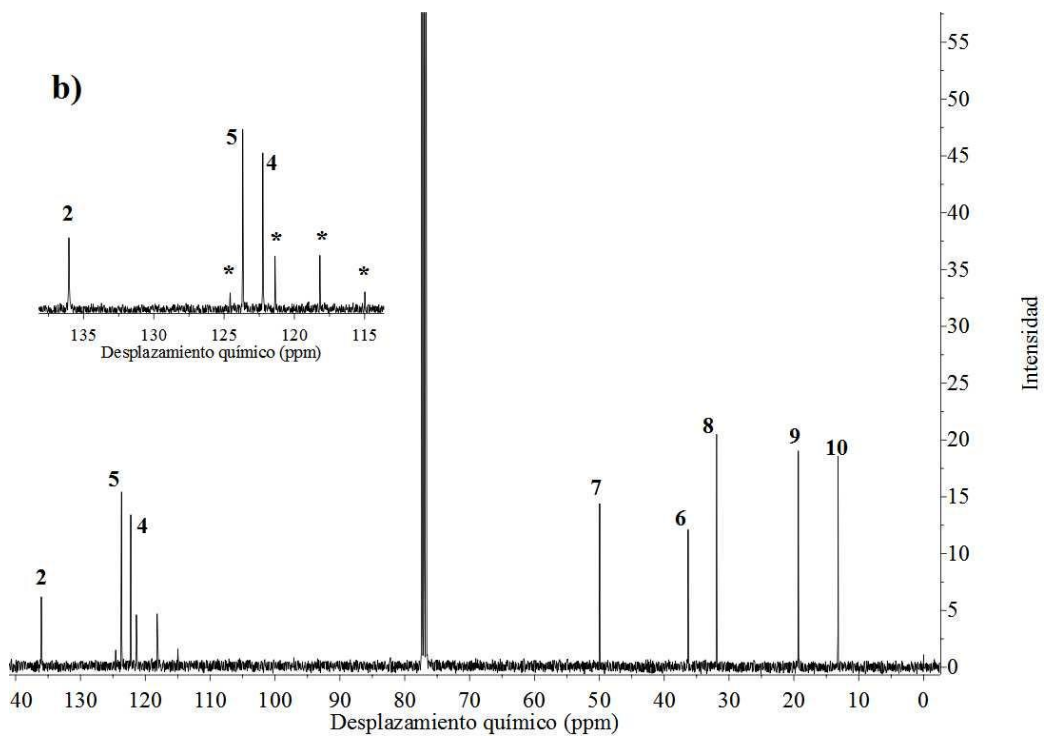


Figura 8. Espectros a) ^1H -RMN y b) ^{13}C -RMN del [BMIM][NTf₂].

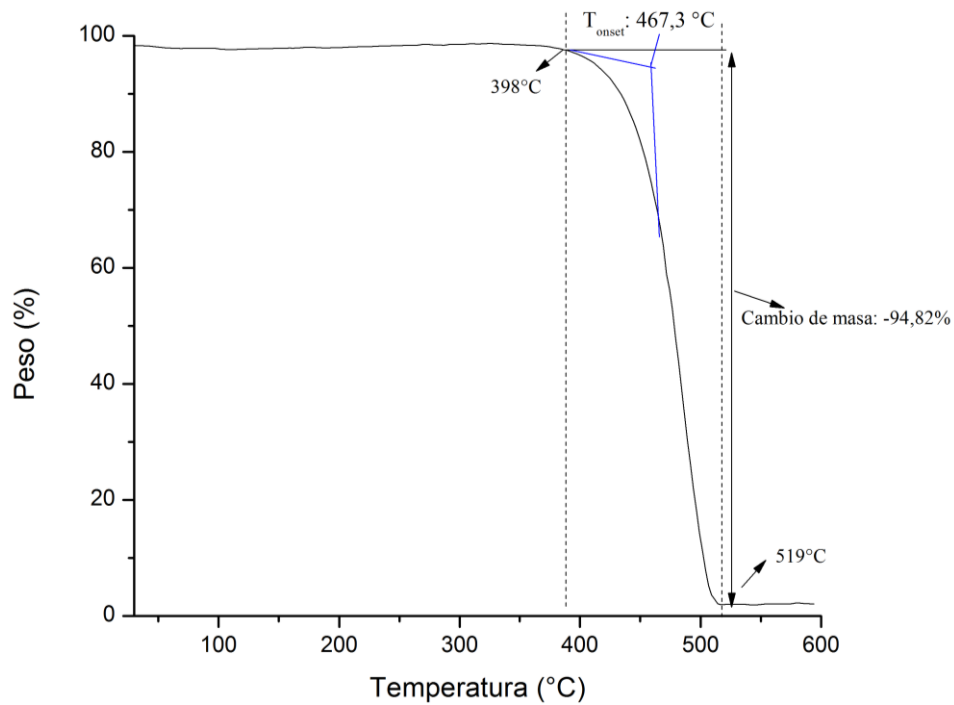


Figura 9. Termograma del [BMIM][NTf₂].

Tabla9.

Asignación de las señales FTIR del [BMIM][NTf₂]

No.	Asignación de señales	Número de onda (cm ⁻¹)
1	C-H estiramiento asimétrico de los átomos de carbono del anillo [BMIM] ⁺	3157
2	C-H estiramiento asimétrico (CH ₃ , CH ₂) grupo terminal de la cadena del butilo	2967
3	CH ₃ (N) estiramiento, CH ₂ (N)CN estiramiento	1572
4	CCH HCH flexión asimétrica, CH ₃ (N)HCH flexión simétrica, CH ₃ HCH flexión asimétrica del terminal del butilo.	1467
5	SO ₂ estiramiento asimétrico	1347
6	(N)CH ₃ CN estiramiento, CC estiramiento	1177
7	SO ₂ estiramiento simétrico	1133
8	S-N-S estiramiento antisimétrico, C-C estiramiento, NCH ₃ torsión	1051
9	NC(H)N del anillo flexión, CCH flexión	843
10	HCCH del anillo flexión asimétrica, CS estiramiento	789
11	CF ₃ flexión simétrica	739
12	S-N-S flexión	652
13	SO ₂ flexión asimétrica	612
14	CF ₃ flexión asimétrica	569

Tabla 10.

Asignación de las señales ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del [BMIM][NTf₂] (400 MHz, CDCl₃).

^1H -RMN		^{13}C -RMN	
Asignación de señales	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación de señales	Desplazamiento químico (ppm)
1H, s, N <u>H</u> N	8,73	N <u>H</u> N	136,04
1H, t, CH ₃ NCH <u>C</u> HN	7,32	CH ₃ NCH <u>C</u> HN	123,67
1H, d, CH ₃ NCH <u>C</u> HN	7,27	CH ₃ NCH <u>C</u> HN	122,25
2H, t, N <u>C</u> H ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	4,17	N <u>C</u> H ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	49,98
3H, s, <u>C</u> H ₃ NCHN	3,93	N <u>C</u> H ₃	36,30
2H, m, NCH ₂ <u>C</u> H ₂ CH ₂ CH ₃	1,85	NCH ₂ <u>C</u> H ₂ CH ₂ CH ₃	31,91
2H, m, NCH ₂ CH ₂ <u>C</u> H ₂ CH ₃	1,37	NCH ₂ CH ₂ <u>C</u> H ₂ CH ₃	19,31
3H, t, NCH ₂ (CH ₂) ₂ <u>C</u> H ₃	0,96	NCH ₂ CH ₂ CH ₂ <u>C</u> H ₃	13,19

5.2 Resultados de la transesterificación del aceite de ricino (poliol)

La reacción de transesterificación del aceite de ricino con TEA se realizó con el fin de aumentar la cantidad de grupos hidroxilo, los cuales son puntos reactivos para la formación de enlaces uretano (L. Zhang, Zhang, Hu, & Zhou, 2014). En la **Tabla 11** se evidencia un incremento en el índice de hidroxilo en comparación con el aceite de ricino inicial, así mismo en la **Figura 10** se observa, como la reacción de transesterificación permitió la formación de la espuma (**Figura**

10.a), ya que lo que se obtenía con el aceite de ricino sin transesterificar era un material membranoso como ve en la **Figura 10.b**.

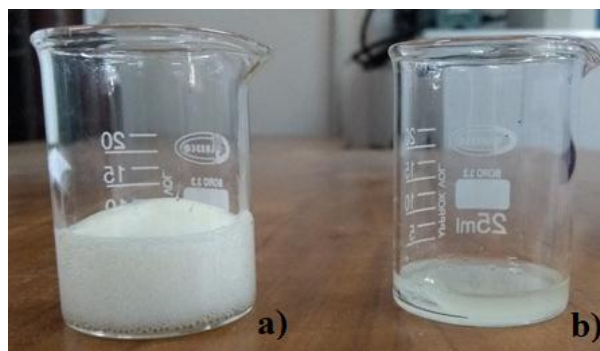


Figura 10. Poliuretano a) Poliuretano formado con el aceite de ricino transesterificado, b) Poliuretano formado con el aceite de ricino sin transesterificar. Laboratorio Instrumental de Análisis Químico. *Escuela de Química, UIS. Bucaramanga, 1 de febrero de 2018.*

Tabla 11.

Índice de acidez y de hidroxilo para el CO y el TCO.

	Cantidad de hidroxilos (mg KOH/ g)	Índice de acidez (mg KOH/ g)
Aceite de ricino	160,02	2,39
Aceite de ricino modificado	323,59	5,91

5.3 Caracterización de PUF y PUF/LI

5.3.2 Materiales compuestos a partir de espuma poliuretano y el líquido iónico [BMIM][NTf₂]. Como se observó en la **Figura 10.a** se obtuvieron espumas de poliuretano a partir del aceite de ricino transesterificado, con una coloración ligeramente amarilla y un

crecimiento uniforme. A continuación, se presentarán los resultados de la caracterización estructural, morfológica y térmica de los materiales sintetizados.

5.3.2.1 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. El análisis por espectroscopia infrarroja permitió evidenciar la formación del grupo uretano con bandas características en 3325 y 1693 cm^{-1} correspondientes a los enlaces N-H y C=O, respectivamente (Mosiewicki, Dell'Arciprete, Aranguren, & Marcovich, 2009). Esta última señal, correspondiente al carbonilo del grupo uretano, experimenta un corrimiento hacia número de onda más bajos pasando de 1737 cm^{-1} (señal emitida por un carbonilo libre) a 1693 cm^{-1} ; esto se atribuye a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre el grupo N-H (donador de protones) y el grupo C=O del uretano (grupo aceptor) los cuales hacen que la longitud del enlace del grupo carbonilo se alargue y disminuya la fuerza del enlace ocasionando una reducción en la frecuencia de estiramiento (Mishra, Gupta, Jain, & Verma, 2006).

De igual modo, se aprecia la aparición de bandas propias del [BMIM][NTf₂], específicamente del anión en la zona de la huella dactilar del espectro entre 500-800 cm^{-1} , tales como 739 y 652 cm^{-1} , correspondientes a las flexiones del CF₃ y SNS (Ho et al., 2008); así mismo, se notó un aumento en la intensidad de las señales de los compositos con diferente porcentaje de LI (**Apéndice A**). En los compositos se observó un leve desplazamiento hacia números de onda mayores de las señales de los iones del LI en comparación a las señales del LI sólo, mientras que las señales de los grupos C=O y N-H del poliuretano no presentaron un desplazamiento significativo (**Apéndice B**). Esto permite deducir que probablemente se dé la formación de puentes de hidrógeno entre el líquido iónico, específicamente entre el hidrógeno

del C2 del catión [BMIM]⁺ (**Figura 8**), y los enlaces éter (-C-O-C-) del polímero de PU, ya que se evidencia en la Tabla presentada en el **Apéndice B** una desaparición de las señales a 1572 y 843 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento y la flexión del enlace NC(H)N del anillo imidazol, respectivamente, y también una desaparición de la señal 1018 cm⁻¹ del enlace éter (Marisol Fernández Rojas, 2018; Pinkert et al., 2009). En la **Tabla12** se encuentra la asignación de las señales de los espectros de la **Figura 11** correspondientes al [BMIM][NTf₂], PUF (EB) y el PUR/LI (ECo50) para su comparación.

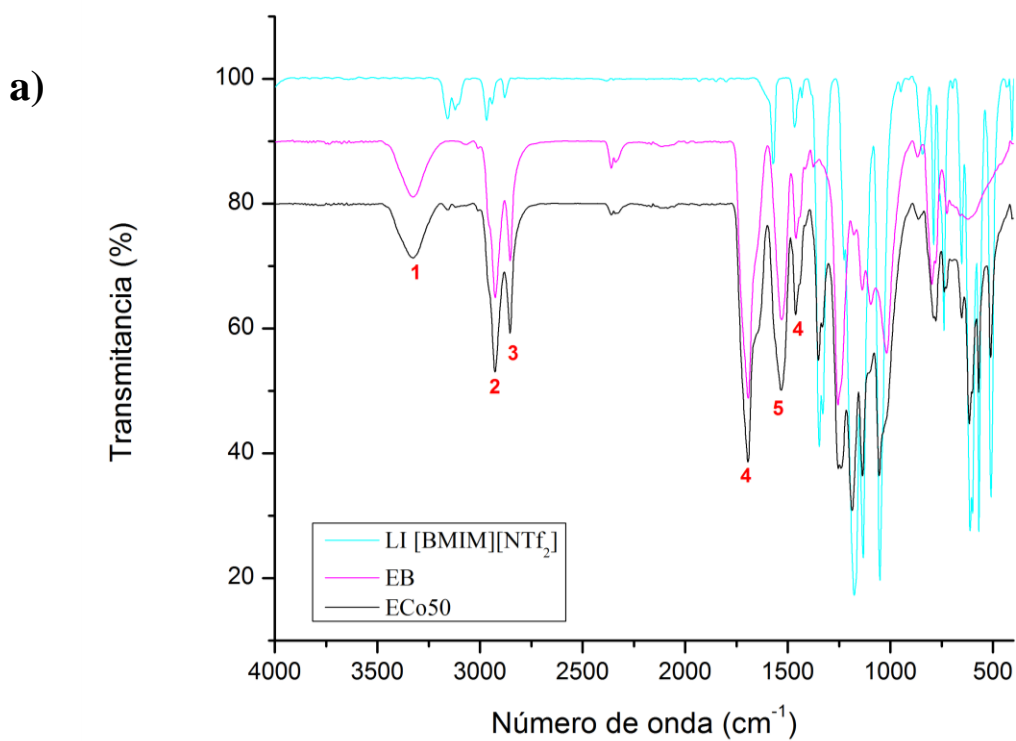
Tabla12.

Asignación de las señales FTIR de la PUF (EB) y PUF/LI (ECo50).

Asignación de señales		Número de onda (cm ⁻¹)	
		EB	ECo50
1	N-H estiramiento del grupo uretano	3325	3325
2	C-H estiramiento asimétrico (CH ₂ , CH ₃)	2926	2927
3	C-H estiramiento simétrico (CH ₂ , CH ₃)	2854	2855
4	C=O estiramiento	1693	1694
5	N-H flexión del grupo uretano	1530	1531
6	CH ₂ deformación, C-N flexión	1461	1462
7	SO ₂ estiramiento asimétrico	-	1350
8	C-N	1254	1254
9	(N)CH ₃ CN estiramiento, CC estiramiento	-	1185
10	SO ₂ estiramiento simétrico	-	1135
11	C-N, C-O estiramiento	1096	-
12	S-N-S estiramiento anti-simétrico, C-C	-	1054

	estiramiento, NCH ₃ torsión		
13	C-O-C estiramiento	1018	-
14	HCCH del anillo flexión asimétrica, CS estiramiento	-	792
15	CF ₃ flexión simétrica	-	739
16	Ester C-O, estiramiento simétrico, o enlace imida	725	-
17	S-N-S flexión	-	652
18	SO ₂ flexión asimétrica	-	615
19	CF ₃ flexión asimétrica	-	569

Nota: Los números rojos en los espectros de la Figura 11 indican las señales que están tanto en EB como en ECo50, los números en negro son señales correspondientes al LI en el material y los números azules son señales que son de EB pero que desaparecen en ECo50.



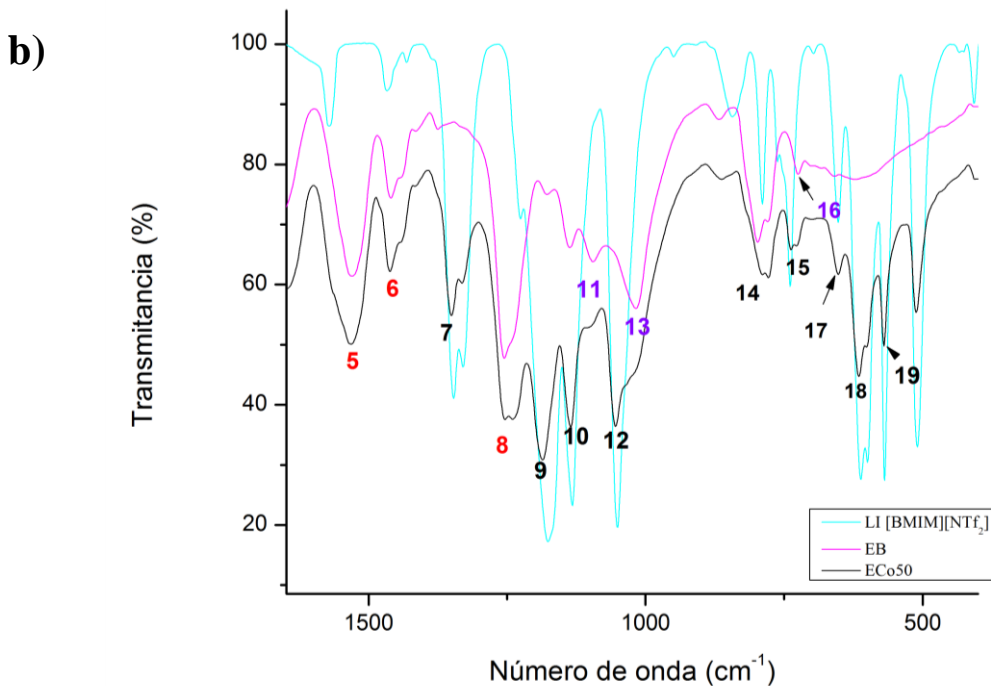


Figura 11. Espectros FTIR ATR del líquido iónico [BMIM][NTf₂], PUF (EB) y PUF/LI (ECo50). a) Espectro de 4000-400 cm^{-1} ; b) Espectro de 1650-400 cm^{-1} .

5.3.2.2 Análisis por microscopía SEM. En la **Figura 12** se encuentran las micrografías electrónicas obtenidas de la superficie de la espuma blanco y de las espumas en función del porcentaje de LI presente en el material, que va desde 20 a 50%. Se observa cierta disminución en el tamaño del poro de los materiales cuando se incrementa la proporción del LI (**Tabla13**) lo cual también ha sido reportado en espumas similares (Fernández Rojas et al., 2017; Mosiewicki et al., 2009). Así mismo, a una magnitud más cercana a la superficie de material se observó la formación de microporos de tamaños que oscilan entre 1,217-2,817 μm (**Figura 12 a 3000x**).

Tabla 13.

Tamaño de poros de los materiales de poliuretano sintetizados.

Material	Tamaño de poro (μm)	
	150x	3000x
EB	164,4 - 441,9	-
ECo20	20,65 - 141,3	1,651 – 2,817
ECo30	162,1 - 339,3	1,133 – 2,217
ECo40	49,64 - 308,8	1,217 – 1,738
ECo50	65,13 - 248,3	-

En las imágenes SEM de la **Figura 12** se observa que se obtuvieron espumas macroporosas formadas por células esféricas de apariencia superficial lisa cuando el material tiene líquido iónico, en comparación con la espuma blanco; la creación de esas microesferas posiblemente se deba a la formación de una emulsión durante la homogenización de la mezcla PU/LI, por lo que el LI quedaría adherido a la superficie de la espuma (Marisol Fernández Rojas, 2018). Se corroboró la presencia del líquido iónico en los materiales sintetizados mediante la comparación de los análisis semi-cuantitativos elementales realizados a las superficies de la espuma blanco y de las microesferas del composito con 50% de [BMIM][NTf₂]. Los resultados se encuentran en la **Tabla 14**, se observa un aumento en la cantidad de nitrógeno en la superficie del material y la aparición de elementos como azufre y flúor, provenientes del anión [NTf₂]⁻.

Así mismo, se observó que a medida que la proporción de líquido iónico aumenta en la espuma, la superficie de las microesferas se altera, de tal forma que pasa de ser lisa a rugosa.

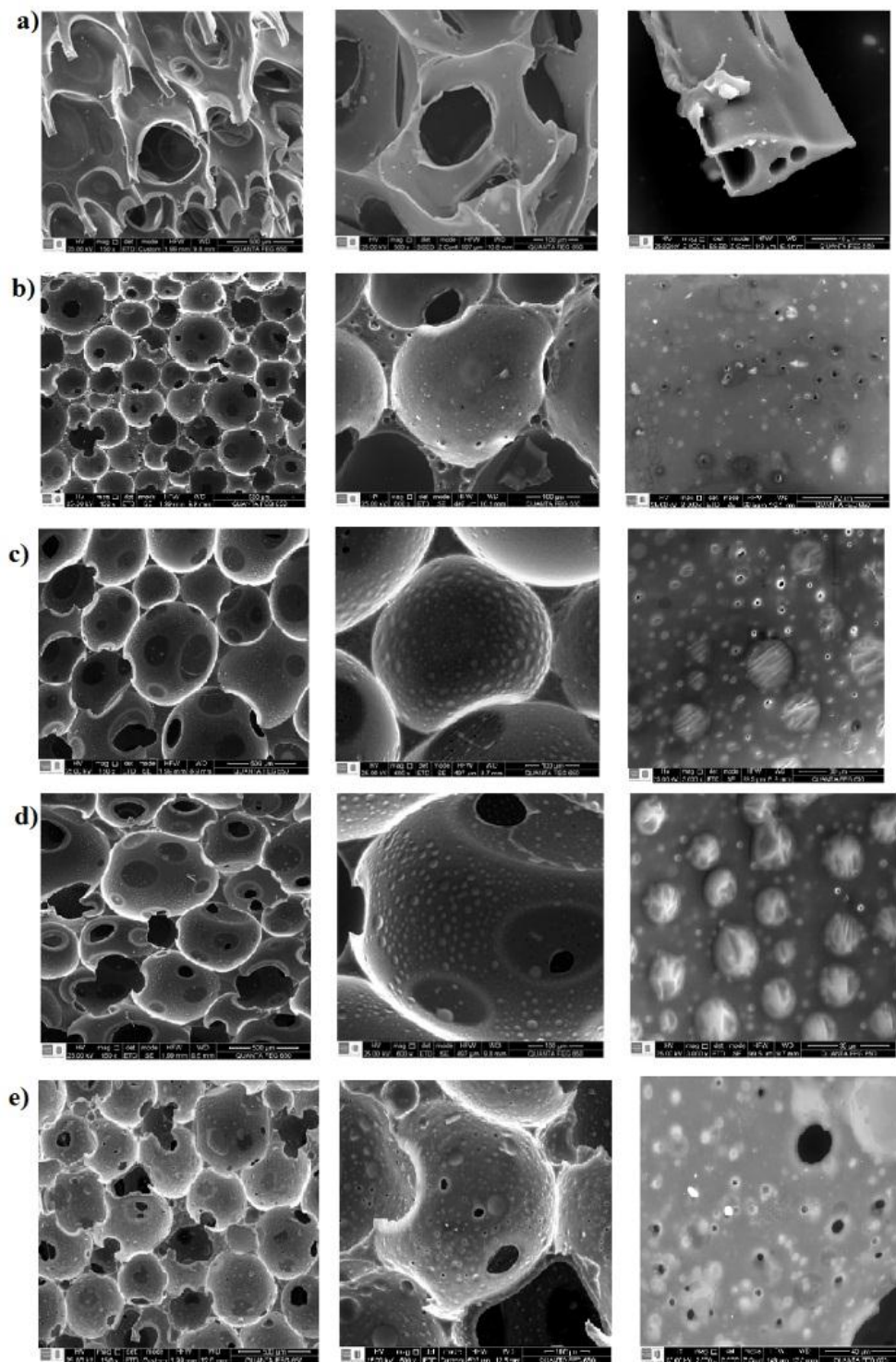


Figura 12. Micrografías SEM de PUF y PUF/LI. a) EB, b) ECo20, c) ECo30, d) ECo40, e) ECo50. Magnificación 150x (izquierda), 600x (centro) y 3000x (derecha).

Tabla 14.

Análisis semi-cuantitativo elemental de la superficie de la EB y del ECo50.

Elementos	Peso atómico (%)	
	EB	ECo50
C	64,41	49,00
N	7,62	9,75
O	21,27	10,42
F	-	8,18
S	-	17,13

5.3.2.1 Análisis termogravimétrico. La evaluación de los termogramas revela que todas las espumas de PU/LI comienzan a descomponerse a partir de 223°C, por lo tanto, son más estables térmicamente que la espuma PU sin líquido iónico, la cual se descompone a 209 °C. En las curvas TGA de los materiales (**Apéndice C**) se encontraron tres etapas de degradación, los porcentajes de pérdida de masa en cada etapa se reportan en la **Tabla 15**. En la primera etapa para la espuma blanco hay una pérdida de aproximadamente 12,4% en peso del material que corresponde a la degradación de componentes minoritarios del aceite de ricino transesterificado (Valero & Díaz, 2014); en esa misma etapa la pérdida de peso para los compositos se atribuye a la descomposición de los segmentos suaves del poliuretano (Valero, Pulido, Ramírez, Camargo, & Navas, 2011). La pérdida de peso relacionada a la segunda etapa se debe a la descomposición del polioliol y del LI, el cual, como se mencionó anteriormente se descompone en el intervalo de temperatura de 398 a 519 °C (Cao & Mu, 2014). En la última etapa, la cual comienza a 405°C, se observa que un aumento en la proporción de LI en el

material genera un incremento en el porcentaje de pérdida de masa, esto posiblemente se debe a que parte del [BMIM][NTf₂], cuya T_{onset} es de 467 °C, se termina de descomponer junto con los fragmentos duros del poliuretano (Fernández Rojas et al., 2017; Marisol Fernández Rojas, 2018; Pacheco, 2017; Valero et al., 2011).

Tabla 15.

Etapas de degradación térmica de los materiales sintetizados

Muestras	Etapa de degradación ^a	Temperatura (%)		Pérdida de peso (%)
		<i>T_i</i>	<i>T_f</i>	
EB	1	209	309	12,4
	2	309	411	42,3
	3	411	513	40,6
	<i>r</i>	-	-	2,4
ECo20	1	223	385	45,5
	2	385	432	16,4
	3	432	513	26,4
	<i>r</i>	-	-	9,1
ECo30	1	227	374	42,1
	2	374	418	17,0
	3	418	509	31,0
	<i>r</i>	-	-	7,4
ECo40	1	224	369	40,8
	2	369	409	16,1
	3	409	511	35,6

	<i>r</i>	-	-	5,9
ECo50	1	230	369	39,0
	2	369	405	13,5
	3	405	516	39,4
	<i>r</i>	-	-	8,3

^a *r*=residuo

5.4 Estabilidad del material frente a lixiviación con agua

Se evaluó la estabilidad química de los compositos frente al agua. En la **Tabla16** se registran los porcentajes de pérdida de peso obtenidos para los compositos; se observa que en general todos los materiales presentan una pérdida de alrededor de 8% que puede corresponder a la pérdida del LI que queda en los intersticios de la espuma durante su crecimiento, y que es mecánicamente arrastrado por el agua. Adicionalmente, se observa que el material ECo50 perdió un ~9% adicional, lo que podría atribuirse a un exceso de LI en el composito.

Tabla16.

Porcentaje de [BMIM][NTf₂] perdido después de cada ciclo de interacción con agua.

Material	% Pérdida de peso			% Pérdida total
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo	
ECo20	4,3	0,7	0,8	5,8
ECo30	4,4	1,8	2,3	8,5

ECo40	3,9	2	2	7,9
ECo50	9,7	3,5	3,7	17

Se observa en la **Figura 13** la comparación del espectro del residuo obtenido después de los lavados con agua, con el espectro del LI puro en el cual se observan las bandas características del [BMIM][NTf₂] en las señales obtenidas del residuo (**Apéndice D**); lo que permite corroborar que la pérdida de peso corresponde al arrastre del LI por el agua.

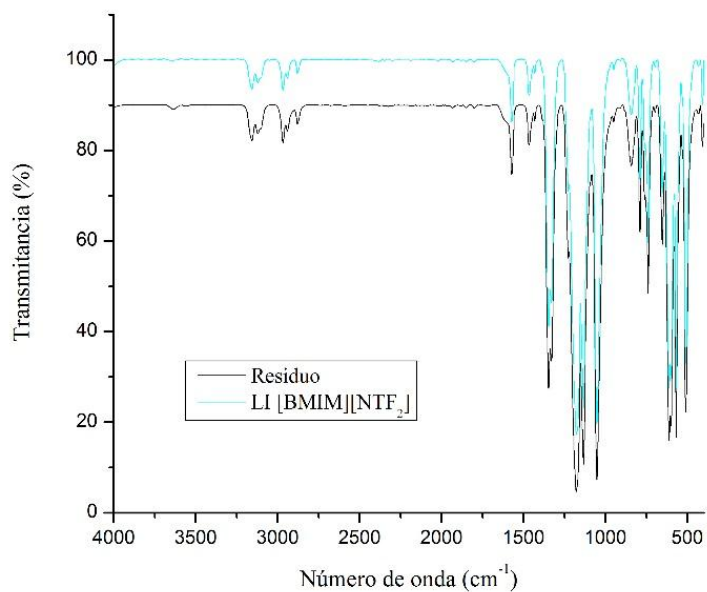


Figura 13. Espectro FTIR ATR del residuo obtenido después de tres ciclos de lavado y el líquido iónico [BMIM][NTf₂].

5.5 Evaluación del proceso de remoción sobre muestras modelo

Se evaluó la influencia de la proporción del LI en la espuma, el efecto de la concentración de iones en solución y el pH en los procesos de remoción de iones K^+ y Cl^- . Los resultados se discuten a continuación.

5.5.1 Efecto de la proporción de líquido iónico inmovilizado en la espuma. Se realizó la evaluación de materiales con diferente porcentaje de LI. Los resultados se muestran en la **Tabla17**.

Tabla17.

Porcentaje de remoción de K^+ y Cl^- de los compositos sintetizados con diferentes porcentajes de LI.

Material	K^+			Cl^-		
	[mg/L] inicial	[mg/L] final	%R	[mg/L] inicial	[mg/L] final	%R
EB	160	142 ± 1,05	12	79	68 ± 0,58	14
ECo20	160	123 ± 2,57	23	79	58 ± 1,10	27
ECo30	160	109 ± 3,11	32	79	56 ± 2,36	29
ECo40	160	92 ± 3,77	40	79	59 ± 1,42	23
ECo50	160	77 ± 2,75	52	79	53 ± 1,90	33

Nota: Los experimentos se hicieron por triplicado. Condiciones experimentales (solución de KCl de 160 ppm; 140 mg de material; flujo de agua: 3 mL/min; temperatura ambiente).

En este estudio, los resultados evidenciaron que los compositos presentaron mayor porcentaje de remoción que la espumas blanco (EB). Igualmente, se observó que a medida que la proporción de líquido iónico aumenta el porcentaje de remoción de iones también,

principalmente para el catión K^+ . El aumento en la remoción sugiere la presencia de una mayor cantidad de sitios activos que permiten la interacción de los cationes K^+ (Pacheco, 2017) en comparación con los sitios en los que se pueda dar la interacción con los aniones Cl^- . Mediante los análisis por FTIR (**Apéndice B**) se observó que hay mayor interacción de la espuma con el catión $[BMIM]^+$ mediante formación de puentes de hidrógeno y al mismo tiempo una reducción de la interacción de la espuma y el anión $[NTf_2]^-$, en consecuencia, los aniones tendrían más libertad para interactuar con los cationes presentes en las muestras.

5.5.2 Efecto de la concentración de iones K^+ y Cl^- en solución. En estos ensayos se trabajó con el composito ECo50 ya que presentó mayor remoción de iones potasio y cloruro. En la **Tabla18** se encuentran los resultados correspondientes al efecto de la concentración inicial de iones K^+ y Cl^- en el proceso de remoción.

Tabla18.

Porcentaje de remoción del composito ECo50 sintetizado según la concentración de iones K^+ y Cl^- en solución.

K^+			Cl^-		
[mg/L] inicial	[mg/L] final	Remoción (%)	[mg/L] inicial	[mg/L] final	%R
160	$77 \pm 2,75$	52	79	$53 \pm 1,90$	33
305	$172 \pm 1,68$	44	181	$138 \pm 1,35$	24
535	$389 \pm 0,01$	27	250	$221 \pm 2,42$	11
783	$694 \pm 3,08$	11	386	$373 \pm 1,23$	3

Con los resultados de la evaluación del efecto de la concentración inicial de KCl se observó que a medida que la concentración de iones aumenta el porcentaje de remoción se reduce. En los estudios de remoción de metales pesados usando materiales poliméricos, el comportamiento con respecto al efecto de la concentración de analitos es diferente al de este tipo de iones, ya que en la mayoría de los casos se llega a un punto de saturación indicando que los sitios activos se ocupan, y posteriormente se ve una disminución en el porcentaje de remoción (Chavan et al., 2016; Ríos et al., 2011).

Al ser sales de electrolitos no complejos, el mecanismo de interacción es diferente. En un estudio reportado por Heumen y Stevens (van Heumen & Stevens, 1995) se investigó el rol de sales de metales alcalinos en la morfología de poliuretanos termoplásticos analizando tres regiones del espectro IR: $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, en donde se encuentran los estiramientos correspondientes al enlace N-H unidos por puentes de hidrógeno; $1750-1650\text{ cm}^{-1}$, rango correspondiente a las vibraciones asimétricas del grupo carbonilo o la amida y entre $1350-1150\text{ cm}^{-1}$, que incluye los estiramientos y las flexiones N-H y C-N. Se determinó que un corrimiento hacia números de onda mayores en estas regiones indica la existencia de un efecto inductivo de coordinación de los cationes de metales alcalinos con los átomos de nitrógeno y oxígeno de los segmentos duros del PU ricos en electrones (Lu & Weiss, 1991; More & Donald, 1993). Este comportamiento se observó en las señales de los grupos con alta carga electrónica tanto del poliuretano como del líquido iónico para las espumas Eco50 y Eco50 usada (**Tabla 19**).

Tabla 19.

Asignación de señales FTIR de los composites PUF/LI ECo50 antes y ECo50 después del proceso de remoción.

Asignación de señales		Número de onda (cm ⁻¹)	
		ECo50	ECo50 usada
1	N-H estiramiento del grupo uretano	3325	3327
2	C-H estiramiento asimétrico (CH ₂ , CH ₃)	2927	2927
3	C-H estiramiento simétrico (CH ₂ , CH ₃)	2855	2855
4	C=O estiramiento	1694	1695
5	N-H flexión del grupo uretano	1531	1532
6	CH ₂ deformación, C-N flexión	1462	1462
7	SO ₂ estiramiento asimétrico	1350	1351
8	C-N- estiramiento	1254	1256
9	(N)CH ₃ CN estiramiento, CC estiramiento	1185	1187
10	SO ₂ estiramiento simétrico	1135	1135
12	S-N-S estiramiento anti-simétrico, C-C estiramiento, NCH ₃ torsión	1054	1055
14	HCCH del anillo flexión asimétrica, CS estiramiento	792	793
15	CF ₃ flexión simétrica	739	727
17	S-N-S flexión	652	652
18	SO ₂ flexión asimétrica	615	616
19	CF ₃ flexión asimétrica	569	570

Así mismo, un estudio realizado por McFarlane, et al. (Toh et al., 2006) acerca de la solubilidad de líquidos iónicos en soluciones acuosas, se determinó que un incremento en la concentración de sales de este tipo, tales como NaCl y KCl, decrecen la solubilidad de los líquidos iónicos, ya que estos empiezan a precipitarse cuando la concentración de sal alcanza un nivel límite. A este fenómeno se le conoce como efecto salting-out y ha sido investigado por Gutowski y colaboradores. (Gutowski, K. E., Broker, G. A., Willauer, H. D., Huddleston, J. G., Swatloski, R. P., Holbrey, J. D., Rogers & Keith E. Gutowski, Grant A. Broker, Heather D. Willauer, Jonathan G. Huddleston, Richard P. Swatloski, John D. Holbrey, 2003)

Esto permite deducir, que la disminución en los porcentajes de extracción no es consecuencia de la saturación de composito, como ocurre con los metales pesados (Chavan et al., 2016), sino que el aumento de la concentración de KCl potencializa la hidrofobicidad (Fernández-d'Arlas, 2016) del material y por ende la interacción con los iones en solución acuosa disminuye, ocasionando porcentajes de remoción menores.

5.5.3 Efecto del pH. El pH es un parámetro importante en los procesos de remoción de iones, por lo tanto, se evaluó el efecto del pH de la solución salina en el proceso de remoción. En la **Tabla20** se observa que a medida que aumenta el pH hasta 7 hay un aumento en la remoción, obteniéndose a ese valor de pH la mejor remoción tanto de K^+ como de Cl^- , y a pH por encima de 7 una disminución en el porcentaje de remoción de iones K^+ y Cl^- .

Tabla 20.

Porcentaje de remoción del composito ECo50 cuando se varía el pH de la muestra.

pH	K ⁺			Cl ⁻		
	[mg/L] inicial	[mg/L] final	%R	[mg/L] inicial	[mg/L] final	%R
3	192	121 ± 1,41	37	246	223 ± 1,14	9
5	192	120 ± 1,32	37	246	202 ± 1,52	18
7	160	77 ± 2,75	52	79	53 ± 1,90	33
9	192	160 ± 0,42	17	246	180 ± 0,57	26

Nota: Condiciones experimentales (140 mg de material; flujo de agua: 3 mL/min; temperatura ambiente; solución de KCl de 200 ppm; volumen de solución: 10 mL).

Esto puede atribuirse al hecho de que las soluciones con pH bajos contienen mayor concentración de iones [H⁺] los cuales pueden interactuar con grupos funcionales adsorbentes, haciendo que se reduzcan las posibilidades de interacción con el metal alcalino (Chavan et al., 2016).

5.5.4 Saturación del material. La determinación de la cantidad de veces que puede ser utilizado un material, es de importancia a nivel industrial. La **Tabla 21** muestra los resultados de saturación del composito ECo50; en esta se puede observar que hay una disminución en el porcentaje de remoción de ambos iones en cada ciclo; sin embargo, a partir del tercer ciclo la efectividad se reduce casi a la mitad, lo que indica que esa cantidad de material puede ser reutilizada hasta dos veces con porcentajes de remoción para iones K⁺ iguales o superiores al 45% y de iones Cl⁻ iguales o superiores al 21%.

Tabla21.

Ensayos de saturación del material.

Ciclos	K ⁺			Cl ⁻		
	[mg/L] inicial	[mg/L] final	%R	[mg/L] inicial	[mg/L] final	%R
1	160	77 ± 2,75	52	79	53 ± 1,90	33
2	163	89 ± 4,34	45	160	127 ± 0,8	21
3	192	148 ± 3,11	23	246	210 ± 3,11	15
4	192	160 ± 2,83	17	246	228 ± 1,27	7

Nota: Condiciones experimentales (140 mg de material; flujo de agua: 3 mL/min; temperatura ambiente, volumen de solución: 10 mL).

5.6 Evaluación del proceso de remoción en muestra real

Con base en los resultados de los análisis realizados previamente en muestras modelo, las mejores condiciones para el proceso de remoción de iones K⁺ e iones Cl⁻ del composito, son las mostradas en la **Tabla22**.

Tabla22.

Mejores condiciones experimentales para el proceso de remoción.

N°	Parámetros	Condiciones
1	Material	ECo50
2	Cantidad de material (mg)	140
3	Concentración (ppm)	± 200

4	pH	7
5	Flujo de agua	3 mL/min
6	Volumen de muestra (mL)	10

Para la evaluación del composito con muestras reales los ensayos se realizaron empleando las condiciones de la **Tabla22**. En la **Tabla23** se encuentran los resultados de la evaluación del composito con una muestra de agua de río y una muestra de agua de mar, respectivamente. Se observa que con la muestra de río los porcentajes de remoción son similares a los obtenidos con las soluciones modelo (**Tabla18**) y que aunque las muestras modelo solo contenían K^+ y Cl^- el material tiene capacidad para remover otros cationes tanto de metales como metales de transición con buenos porcentajes de remoción lo cual indica que este material permite la extracción de metales de muestras acuosas. En los resultados obtenidos con ambas muestras se logra observar un porcentaje de remoción de sodio (Na^+) superior a la del K^+ y al de los metales de transición detectados, permitiendo deducir una posible selectividad del material por estos iones. En cuanto a los aniones, se observa que el Br^- obtuvo un porcentaje de remoción superior que el Cl^- . Esto posiblemente puede estar relacionado a lo mencionado por Collins, el cual introduce una explicación a cerca del concepto de interacción ion-soluto, denominando soluto a segmentos polares parcialmente cargados ($-COO^-$ o R_4N^+), alternados con segmentos no-polares, en donde menciona que los grupos cargados negativamente, presentan mayor afinidad según: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$, y los grupos cargados positivamente, interactuarán mejor con iones según $SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$ (Fernández-d'Arlas, 2016), lo cual se logra observar en los resultados obtenidos en las muestras reales.

Tabla 23.

Resultados del proceso de remoción del composito con una muestra de agua del río de Oro y una muestra de agua de mar.

Elemento	Agua del río de Oro			Agua de mar		
	[Inicial] [mg/L]	[Final] [mg/L]	%R	[Inicial] [mg/L]	[Final] [mg/L]	%R
Cl	6,94	3,68	46,9	94450	94130	0,34
K	112,7	40,03	64,48	15673	13298	15,1
Ca	N.D	N.D	N. D	29753	21014	29,37
Fe	0,711	0,262	63,15	N.D	N.D	N.D
Zn	0,213	0,137	35,68	N.D	N.D	N.D
Sr	0,109	0,037	66,05	1315	1267	3,65
Br	0,044	0,015	65,9	7751	7711	0,52
Rb	0,034	0,034	0	N.D	N.D	N.D
Na ^a	209,8	65,3	69	17366,7	8066,7	54

^a Los análisis de sodio se hicieron por AAS.

Nota: N.D (no detectado).

6. Conclusiones

Los análisis estructurales llevados a cabo por FTIR, RMN (^1H , ^{13}C) y TGA permitieron identificar y corroborar que se prepararon los líquidos iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIIM][Cl] y bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIIM][NTf₂].

La caracterización estructural, morfológica y semi-cuantitativa elemental de la superficie de los materiales sintetizados, permitió constatar la formación de enlaces poliuretano y la presencia del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIIM][NTf₂]. Se encontró que el LI interacciona con la espuma por medio de puentes de hidrógeno, y que la adición de este induce la formación de células esféricas con un tamaño de poro menor al de la espuma sin líquido iónico.

La evaluación del composito PUF/LI para remoción de iones K^+ y Cl^- tanto en muestras modelo reveló que el proceso de extracción se da con mayor efectividad en espumas con una proporción de 50% de [BMIM][NTf₂] a un pH de 7, tratando muestras entre 200-400 ppm de K^+ y Cl^- disueltos. Así mismo, bajo las condiciones establecidas como óptimas, es posible emplear

los materiales PU/[BMIM][NTf₂] en muestras de agua de río y mar, para la extracción de iones de sales electrolíticas y iones metálicos.

7. Recomendaciones

Para mejorar los procesos de remoción de iones no complejos tales como K⁺ y Cl⁻ se recomienda probar una matriz polimérica hidrofílica o aumentar la hidrofiliidad del poliuretano; así mismo, probar con líquidos iónicos hidrofílicos, ya que con soluciones salinas concentradas se podría equilibrar la hidrofobicidad del material y a su vez, la efectividad en la remoción.

Usar una matriz polimérica con mayor cantidad de sitios activos que permitan una mayor captación de los líquidos iónicos, con el fin de reducir la proporción utilizada de la sal.

Se recomienda hacer énfasis en la regeneración y reutilización del material, ya que el objetivo de estos procesos es que se puedan implementar a nivel industrial.

Referencias bibliográficas

- Alcamo, J., Henrichs, T., & Rösch, T. (2000). World Water in 2025 - Global modeling and scenario analysis for the World Commission on Water for the 21st Century. *Kassel World Water Series 2*, (2), 47.
- Alklaibi, A. M., & Lior, N. (2005). Membrane-distillation desalination: Status and potential. *Desalination*, 171(2), 111–131. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.03.024>
- Allan, T., Keulertz, M., & Woertz, E. (2015). The water–food–energy nexus: an introduction to nexus concepts and some conceptual and operational problems. *International Journal of Water Resources Development*, 31(3), 301–311. <https://doi.org/10.1080/07900627.2015.1029118>
- Calvar, N., Elena, G., & Dom, A. (2007). Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol – water with imidazolium-based ionic liquids, 259, 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.03.021>
- Cao, Y., & Mu, T. (2014). Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(20), 8651–8664. <https://doi.org/10.1021/ie5009597>

- Chavan, A. A., Li, H., Scarpellini, A., Marras, S., Manna, L., Athanassiou, A., & Fragouli, D. (2015). Elastomeric Nanocomposite Foams for the Removal of Heavy Metal Ions from Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(27), 14778–14784. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03003>
- 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 Pb²⁺ and Hg²⁺ from Water. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(10), 5495–5502. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01098>
- Chemicals, R., Chemical, A., Specifications, S., Society, C., Formulary, N., & Convention, U. S. P. (1995). NOTICE: This standard has either been superseded and replaced by a new version or discontinued. Contact ASTM International (www.astm.org) for the latest information. Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids 1, *11*(May 1986), 1–2.
- Chiappe, C., Mezzetta, A., Pomelli, C. S., Puccini, M., & Seggiani, M. (2016). Product as Reaction Solvent: An Unconventional Approach for Ionic Liquid Synthesis. *Organic Process Research and Development*, 20(12), 2080–2084. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00302>
- Chronakis, I. S. (2005). Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process - A review. *Journal of Materials Processing Technology*, 167(2–3), 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.06.053>
- 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. <https://doi.org/10.1155/2013/395274>
- Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., & Shende, D. Z. (2016). Synthesis, characterization, and application of 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10), 9284–9294. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4945-1>
- Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), 1391–1398. <https://doi.org/10.1351/pac200072071391>
- Elimelech, M., & Phillip, W. A. (2011). The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*, 333(6043), 712–717. <https://doi.org/10.1126/science.1200488>
- Fernández-d'Arlas, B. (2016). Series liotrópicas en la Química Macromolecular. *Anales de La Química*, 112(2), 79–94. Retrieved from <http://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/viewFile/777/1128>
- 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 CO₂ capture. *Fluid Phase Equilibria*, 452, 103–

112. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.026>

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>

Galache, I. (1991). Y Epistemología. *Revista de Investigación Y Experiencias Didácticas*, 16(1), 187–192.

Gehr, R. J., Fischer, G. L., & Boyd, R. W. (1997). Composite Materials. *Most*, 14(9), 2310–2314.

Geise, G. M., Paul, D. R., & Freeman, B. D. (2014). Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 39(1), 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.001>

Goyal, R. K., Jayakumar, N. S., & Hashim, M. A. (2011). Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM] +[NTf 2] - as stabilizer and TOMAC as extractant. *Desalination*, 278(1–3), 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.001>

Gutowski, K. E., Broker, G. A., Willauer, H. D., Huddleston, J. G., Swatloski, R. P., Holbrey, J. D., Rogers, R. D., & Keith E. Gutowski, Grant A. Broker, Heather D. Willauer, Jonathan G. Huddleston, Richard P. Swatloski, John D. Holbrey, and R. D. R. (2003). <70-JACS-2003-Controlling the Aqueous Miscibility of Ionic Liquids-Aqueous Biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle,metathesis,and separations.pdf>. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(22), 6632–6633.

- Günther, H. (2013). *NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry*. John Wiley & Sons.
- Hashin, Z. (1983). Analysis of Composite Materials—A Survey. *Journal of Applied Mechanics*, 50(3), 481. <https://doi.org/10.1115/1.3167081>
- Herna, F. J., Moreno, J. I., & Godí, C. (2010). Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids †, 605–608.
- Ho, O., Bahr, S., Kempfer, V., & Osnabru, D.-. (2008). Investigations with Infrared Spectroscopy on Films of the Ionic Liquid [EMIM] Tf 2 N. *American Chemical Society*, (20), 11562–11566.
- IDEAM. (2000). Estudio nacional del agua. *Ministerio de Medio Ambiente*, 253.
- IDEAM. (2015). *Estudio Nacional del Agua. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Estudio Nacional del Agua 2014*.
- Jeon, Y., Sung, J., Seo, C., Lim, H., Cheong, H., Kang, M., ... Kim, D. (2008). Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4735–4740. <https://doi.org/10.1021/jp7120752>
- Jiménez, S., Micó, M. M., Arnaldos, M., Corzo, B., Navea, S., Ferrero, E., & Contreras, S. (2017). Treatment of cleaning waters from seawater desalination reverse osmosis membranes for reutilization purposes. Part I: Application of Fenton process. *Journal of Water Process Engineering*, 19(April), 248–252. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.005>
- Khatoun, H., & Ahmad, S. (2017). A review on conducting polymer reinforced polyurethane

- composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 1–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.036>
- Kiefer, J., Fries, J., & Leipertz, A. (2007). Experimental Vibrational Study of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Raman and Infrared Spectra of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. *Applied Spectroscopy*, 61(12), 1306–1311.
- Lapeña, M. R., & Rigola, M. (1989). *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*. (Vol. 27). Marcombo. 32, 35.
- Laube, T., Weisser, J., Berger, S., Börner, S., Bischoff, S., Schubert, H., ... Schnabelrauch, M. (2017). In situ foamable, degradable polyurethane as biomaterial for soft tissue repair. *Materials Science and Engineering C*, 78, 163–174.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.061>
- Lu, X., & Weiss, R. A. (1991). Development of Miscible Blends of Polyamide-6 and Manganese Sulfonated Polystyrene Using Specific Interactions. *Macromolecules*, 24(15), 4381–4385.
<https://doi.org/10.1021/ma00015a021>
- Marisol Fernández Rojas. (2018). *Desarrollo de Biocompositos Basados en Poliuretano, Fibras Naturales y Líquidos Iónicos como Materiales Sostenibles para Aplicaciones Industriales*. Universidad Industrial de Santander.
- Marsh, K. N., Boxall, J. A., & Lichtenthaler, R. (2004). Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review. *Fluid Phase Equilibria*, 219(1), 93–98.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.003>

- Mattia, D., Lee, K. P., & Calabrò, F. (2014). Draft - please refer to published article only for details and data, *51*, 32–37.
- Melichová, Z., & Luptáková, A. (2016). Removing lead from aqueous solutions using different low-cost abundant adsorbents. *Desalination and Water Treatment*, *57*(11), 5025–5034. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.999713>
- Mishra, S., Gupta, M., Jain, A., & Verma, K. K. (2006). Knotted in-tube and mini-column solid phase extraction of polycyclic aromatic compounds and nitroaromatics from aqueous samples for their determination by gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal of Environment and Pollution*, *27*(1–3), 231–246. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.11.007>
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, *276–277*, 1–24. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1439-2054\(20000301\)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W)
- More, A. P., & Donald, A. M. (1993). Mechanical properties of nylon-6 after treatment with metal halides. *Polymer*, *34*(24), 5093–5098. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90253-7)
- Mosiewicki, M. A., Dell’Arciprete, G. A., Aranguren, M. I., & Marcovich, N. E. (2009). Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. *Journal of Composite Materials*, *43*(25), 3057–3072. <https://doi.org/10.1177/0021998309345342>
- Nanda, R., & Damodaran, K. (2018). A review of NMR methods used in the study of the structure and dynamics of ionic liquids. *Magnetic Resonance in Chemistry*, *56*(2), 62–72.

<https://doi.org/10.1002/mrc.4666>

Niaounakis, M. (2013). *Biopolymers: reuse, recycling and disposal*. William Andrew. 48-55.

Oatley-Radcliffe, D. L., Walters, M., Ainscough, T. J., Williams, P. M., Mohammad, A. W., &

Hilal, N. (2017). Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade. *Journal of Water Process Engineering*, 19(April), 164–171.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.026>

Ogunniyi, D. S. (2006). Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*,

97(9), 1086–1091. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028>

Pacheco, L. (2017). *Síntesis, caracterización y evaluación de un compuesto basado en el líquido*

iónico [BMIM][BF₄] inmovilizado en espumas de poliuretano para la extracción de Zn²⁺, Cd²⁺ y Fe³⁺ de soluciones acuosas.

<https://doi.org/10.15981/j.cnki.dongyueluncong.2011.10.031>

Para, I., Toma, L. A., & Aguas, D. E. M. D. E. (2007). No Title.

Park, H. B., Freeman, B. D., Zhang, Z. B., Sankir, M., & McGrath, J. E. (2008). Highly chlorine-

tolerant polymers for desalination. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(32),

6019–6024. <https://doi.org/10.1002/anie.200800454>

Paulechka, Y. U., Kabo, G. J., Blokhin, A. V., Shaplov, A. S., Lozinskaya, E. I., Golovanov, D.

G., ... Vygodskii, Y. S. (2009). IR and X-ray study of polymorphism in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imides. *Journal of Physical Chemistry B*,

113(28), 9538–9546. <https://doi.org/10.1021/jp903702c>

- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., Staiger, M. P., Oppermann, S., Stein, F., ... Bhowmik, P. K. (2009). Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chem. Rev.*, *109*(2), 6712–6728. [https://doi.org/10.1016/0044-8486\(79\)90147-9](https://doi.org/10.1016/0044-8486(79)90147-9)
- Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem Soc Rev*, *37*(1), 123–150. <https://doi.org/10.1039/b006677j>
- Pompei, S., Arelli, F., Labardi, L., Marcasciano, F., Evangelidou, D., & Ferrante, G. (2017). Polyurethane Implants in 2-Stage Breast Reconstruction: 9-Year Clinical Experience. *Aesthetic Surgery Journal*, *37*(2), 171–176. <https://doi.org/10.1093/asj/sjw183>
- Ríos, A. P. de los, Hernández-Fernández, F. J., Lozano, L. J., Ginestá, A., Sánchez, S., Larrosa, A., ... Godínez, 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.
- Shang, D., Zhang, X., Zeng, S., Jiang, K., Gao, H., Dong, H., ... Zhang, S. (2017). Protic ionic liquid [Bim][NTf₂] with strong hydrogen bond donating ability for highly efficient ammonia absorption. *Green Chemistry*, *19*(4), 937–945. <https://doi.org/10.1039/c6gc03026b>
- Sieffert, N., Wipff, G., Msm, L., Cnrs, U. M. R., Chimie, I. De, & Pascal, R. B. (2007). Solvation of Sodium Chloride in the 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid: A Molecular Dynamics Study, 7253–7266. *Spectroscopy*, X. F., & Fluorescence, T. R. X. (n.d.). Lab Report XRF 426 S2 PICOFOX Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy - Working Principles.

- Toh, S. L. I., McFarlane, J., Tsouris, C., DePaoli, D. W., Luo, H., & Dai, S. (2006). Room-Temperature ionic liquids in liquid-liquid extraction: Effects of solubility in aqueous solutions on surface properties. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24(1), 33–56. <https://doi.org/10.1080/07366290500388400>
- Valero, M. F., & Díaz, L. E. (2014). Polyurethane Networks From Pentaerythritol-Modified Castor Oil and Lysine Polyisocyanates: Synthesis, Mechanical, and Thermal Properties and in Vitro Degradation. *Química Nova*, 37(9), 1441–1445. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140228>
- Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, Á., Camargo, D. C., & Navas, D. (2011). Caracterización físico-mecánica, térmica y morfológica de polímeros de redes interpenetradas con base en poliuretano obtenido a partir de aceite de ricino y almidón modificados/polimetilmetacrilato (PMMA). *Polímeros*, 21(4), 293–298. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000050>
- Van De Velde, K., & Kiekens, P. (2002). Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, 21(4), 433–442. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00107-6)
- van Heumen, J. D., & Stevens, J. R. (1995). The Role of Lithium Salts in the Conductivity and Phase Morphology of a Thermoplastic Polyurethane. *Macromolecules*, 28(12), 4268–4277. <https://doi.org/10.1021/ma00116a030>
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Davis Jr., J. H., Rogers, R. D., Mayton, R., ... Wierzbicki, A. (2001). Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications*, (1), 135–136.

<https://doi.org/10.1039/b0080411>

Vorotyntsev, M. a, Vorotyntsev, M. a, Zinovyeva, V. a, Zinovyeva, V. a, Konev, D. V, Konev, D. V, ... Rizzi, C. (2009). Electrochemical and Spectral Properties of Ferrocene (Fc) in Ionic Liquid: 1-Butyl-3-methylimidazolium Tri imide, [BMIM][NTf₂]. Concentration Effects. *Society*, 1085–1099.

Wei, G. T., Yang, Z., & Chen, C. J. (2003). Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 488(2), 183–192.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00660-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00660-3)

Wu, F., Sun, Z., Wang, F., & Zhang, Q. (2018). Identification of the critical transmission sectors and typology of industrial water use for supply-chain water pressure mitigation. *Resources, Conservation and Recycling*, 131(May), 305–312.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.024>

Yao, C., & Anderson, J. L. (2009). Dispersive liquid-liquid microextraction using an in situ metathesis reaction to form an ionic liquid extraction phase for the preconcentration of aromatic compounds from water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(5), 1491–1502. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3078-0>

Zhang, J., Qin, Z., Yang, L., Guo, H., & Han, S. (2017). Activation promoted ionic liquid modification of reverse osmosis membrane towards enhanced permeability for desalination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 0, 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.027>

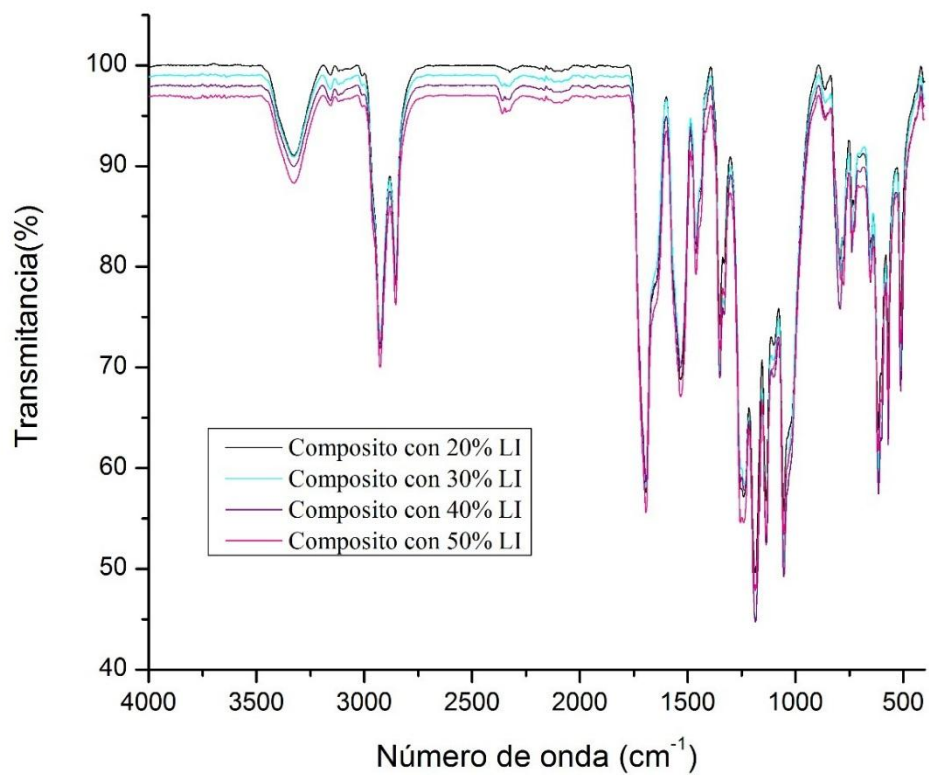
Zhang, L., Zhang, M., Hu, L., & Zhou, Y. (2014). Synthesis of rigid polyurethane foams with

castor oil-based flame retardant polyols. *Industrial Crops and Products*, 52, 380–388.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.043>

Apéndices

Apéndice A. Espectros FTIR ATR de los compositos con diferente porcentaje de [BMIM][NTf₂]

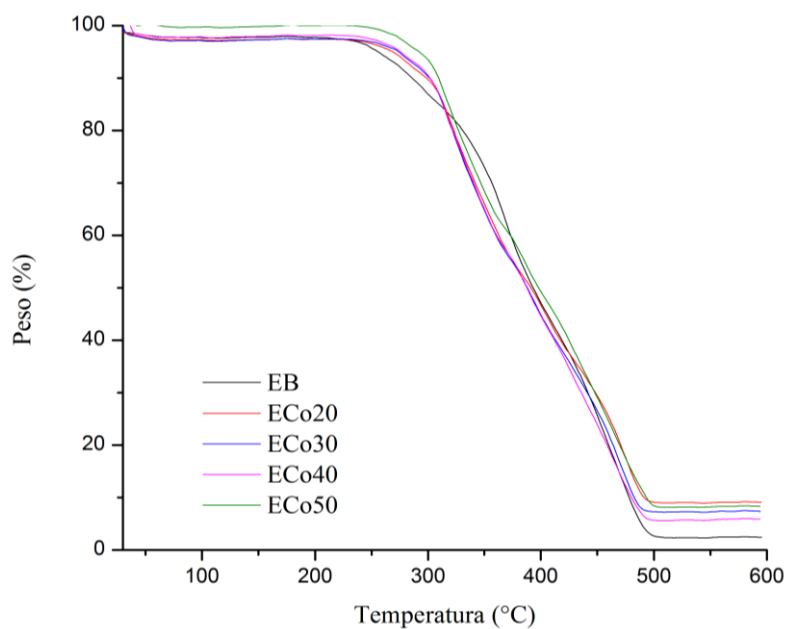


Apéndice B. Señales características del espectro FTIR del [BMIM][NTf₂], EB, ECo20, ECo30, ECo40 y ECo50

Asignación de señales	LI	EB	ECo20	ECo30	ECo40	ECo50
	Número de onda (cm ⁻¹)					
N-H estiramiento del grupo uretano		3325	3325	3326	3326	3326
C-H estiramiento asimétrico de los átomos de carbono del anillo [BMIM] ⁺	3157	-	-	-	-	-
C-H estiramiento asimétrico (CH ₂ , CH ₃); del LI la señal corresponde al butilo	2967	2926	2927	2927	2926	2927
C-H estiramiento simétrico (CH ₂ , CH ₃)	-	2854	2855	2855	2854	2855
C=O estiramiento	-	1693	1695	1695	1694	1694
CH ₃ (N) y CH ₂ (N)CN estiramiento LI	1572	-	-	-	-	-
N-H flexión del grupo uretano		1530	1532	1532	1535	1532
CH ₂ deformación, flexión C-N	1467	1461	1462	1462	1462	1462
SO ₂ estiramiento asimétrico	1347	-	1351	1350	1350	1350
C-N estiramiento		1254	1240	1238	1238	1254
(N)CH ₃ CN estiramiento, CC estiramiento	1177	-	1186	1186	1186	1186
SO ₂ estiramiento simétrico	1133	-	1136	1135	1135	1136
C-N, C-O estiramiento		1096	-	-	-	-
S-N-S estiramiento antisimétrico, C-C estiramiento, NCH ₃ torsión	1051	-	1055	1054	1054	1054

C-O-C estiramiento	1018	-	-	-	-
NC(H)N del anillo imidazol flexión, CCH flexión	843	-	-	-	-
HCCH del anillo flexión asimétrica, CS estiramiento	789	-	793	793	792
Ester C-O, estiramiento asimétrico	777	-	-	-	778
CF ₃ flexión simétrica	739	-	738	739	738
Ester C-O, estiramiento simétrico	725	-	-	-	-
CN estiramiento	628	-	-	-	-
S-N-S flexión	652	-	652	652	652
SO ₂ flexión asimétrica	612	-	615	615	615
CF ₃ flexión asimétrica	569	-	570	570	570

Apéndice C. Termogramas para EB, ECo20, ECo30, ECo40 y ECo50.



Apéndice D. Asignación de señales del espectro FTIR del residuo obtenido en la evaluación de la estabilidad del material.

Asignación de señales	LI	RESIDUO
	[BMIM][NTf ₂]	
	Número de onda (cm ⁻¹)	
C-H estiramiento asimétrico de los átomos de carbono del anillo [BMIM] ⁺	3157	3157
C-H estiramiento asimétrico (CH ₃ , CH ₂) grupo terminal de la cadena del butilo	2967	2967
CH ₃ (N) estiramiento, CH ₂ (N)CN estiramiento	1572	1572
CCH HCH flexión asimétrica, CH ₃ (N)HCH flexión simétrica, CH ₃ HCH flexión asimétrica del terminal del butilo.	1467	1467
SO ₂ estiramiento asimétrico	1347	1347
(N)CH ₃ CN estiramiento, CC estiramiento	1177	1178
SO ₂ estiramiento simétrico	1133	1133
S-N-S estiramiento antisimétrico, C-C estiramiento, NCH ₃ torsión	1051	1051
NC(H)N del anillo flexión, CCH flexión	843	843
HCCH del anillo flexión asimétrica, CS estiramiento	789	789
CF ₃ flexión simétrica	739	739
S-N-S flexión	652	653
SO ₂ flexión asimétrica	612	612

CF₃ flexión asimétrica

569

569
