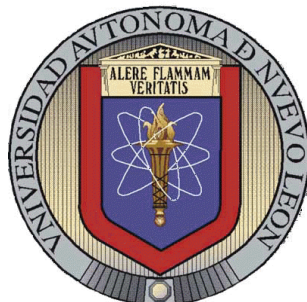


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Remoción de diésel en agua usando dos nuevos polímeros
de coordinación mesoporosos obtenidas a partir de
monómeros de poli(etilentereftalato)**

Por:

L.Q. Mauricio Lorenzo Oliva de Dios

**Como requisito parcial para obtener el Grado de Maestro
en Ciencias con Orientación en Química y Tecnología
Ambiental**

Firma del director

Dra. María Concepción García López

Octubre, 2023

“Remoción de diésel en agua usando dos nuevos polímeros de coordinación mesoporosos obtenidas a partir de monómeros de poli(etilentereftalato)”

Aprobación de la Tesis:

DRA. MARÍA CONCEPCIÓN GARCÍA LÓPEZ
Presidente

DR. JORGE LUIS GUZMÁN MAR
Secretario

Dr. LUIS ARTURO OBREGÓN ZUÑIGA
Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

“Remoción de diésel en agua usando dos nuevos polímeros de coordinación mesoporosos obtenidas a partir de monómeros de poli(etilentereftalato)”

Revisión de la Tesis:

DR. RODRIGO ALFONSO CHAN NAVARRO
Co-Asesor

DR. JORGE LUIS GUZMÁN MAR
Comité Tutorial

DR. LUIS ARTURO OBREGÓN ZUÑIGA
Comité Tutorial

DRA. MARÍA GUADALUPE SANCHEZ ANGUIANO
Comité Tutorial

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que contribuyeron de manera significativa a la realización de esta tesis de maestría. En primer lugar, quiero agradecer a la Dra. María Concepción García López y al Dr. Rodrigo Alfonso Chan Navarro por su orientación experta, paciencia y apoyo continuo a lo largo de este proceso. Sus valiosos consejos y comentarios fueron fundamentales para dar forma a esta investigación.

Agradezco también a mis profesores y al personal académico del programa de maestría en la UANL por proporcionar un entorno estimulante y recursos esenciales para el desarrollo de mi trabajo. Mi sincero agradecimiento a mis compañeros de laboratorio quienes compartieron sus ideas y experiencias, creando un ambiente enriquecedor que impulsó mi crecimiento académico.

No puedo pasar por alto el apoyo incondicional de mi familia. A mi padre Roberto, mi madre Violeta y mis hermanos, gracias por su amor, comprensión y aliento constante, su respaldo ha sido mi mayor motivación. Agradezco a mis amigos cercanos por su amistad y por estar ahí en los momentos difíciles. Su apoyo ha sido invaluable y ha hecho que este viaje sea más llevadero.

Finalmente, agradezco a CONACYT por la beca otorgada que hizo posible la realización de esta investigación. Este logro no habría sido posible sin la contribución de cada una de estas personas y entidades. Estoy sinceramente agradecido por su generosidad, dedicación y apoyo a lo largo de este viaje académico.

Divulgación del proyecto

Se escribió un artículo científico a partir de la información obtenida en el desarrollo de este proyecto de investigación que lleva por título: “New hydrophilic mesoporous copper(II) coordination macromolecules-based recycled poly(ethylene terephthalate) waste for diesel removal in water”. Además, este proyecto de tesis fue presentado en los siguientes congresos :

- XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A. C. llevado a cabo del 17-21 de octubre del 2022.
- XVIII Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica llevada a cabo del 09-13 de octubre del 2023. (El poster obtuvo el segundo lugar en la premiación)
- VII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde llevado a cabo del 18-19 de octubre del 2023
- IV LatinXChem Twiter Poster Conference llevado a cabo del 16-17 de octubre del 2023.

Por último, se realizó una estancia de investigación en Junio del 2023 en el Centro de Investigación de Química Aplicada de Saltillo, Coahuila. Bajo la dirección de la Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera perteneciente al departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales.

INDICE

Listado de figuras	ix
Lista de tablas.....	xi
Lista de anexos.....	xi
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2.....	4
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Contaminación del agua por hidrocarburos de petróleo.	4
2.1.1 Características químicas del diésel.	6
2.1.2 Problemática ambiental asociada a los derrames de diésel.	7
2.2 Técnicas de remoción de hidrocarburos en agua.....	9
2.3 Materiales adsorbentes en la remoción de diésel	10
2.4 Análisis critico	19
CAPÍTULO 3.....	20
3. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA	20
3.1. Hipótesis.....	20
3.2. Objetivo General.....	20
3.3. Objetivos específicos.....	20
3.4. Aportación científica	21
CAPÍTULO 4.....	22
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
4.1 Reactivos.....	22
4.2 Material y equipo	22
4.3. Despolimerización del polietilentereftalato (PET)	25
4.4. Síntesis de los ligantes LA y LB	26
4.4.1 Síntesis de N1,N4-di(bencilideno)tereftalohidrazida (LA)	26

4.4.2	Síntesis del ácido 4,4'-((1E,1'E)-(tereftaloilbis(hidrazin-2-il-1-ilideno))bis(metaneilideno))dibenzoico (LB).....	27
4.5	Síntesis de los polímeros de coordinación PC-A y PC-B.....	29
4.5.1.	Síntesis del polímero de coordinación catena-poli[cobre-μ-[[N1,N4-di(bencilideno)tereftalohidrazida](2-)-N ¹ ,O:N ^{1'} ,O ^{1'}]](PC-A).....	29
4.5.2.	Síntesis del catena-poli[cobre-μ- [[4,4'-((1E,1'E)-(tereftaloilbis(hidrazin-2-il-1-ilideno))bis(metaneilideno))dibenzoato](2-),O,O ^{1'}]] (PC-B)	30
4.6.	Experimentos para remoción del diésel	31
4.6.1.	Cinéticas de adsorción.....	31
4.6.2.	Isoterma de adsorción	32
4.6.3.	Ciclos adsorción/desorción	33
4.7.	Disposición de residuos	35
CAPÍTULO 5.....		36
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
5.1.	Aminólisis del PET.....	36
5.1.1	Caracterización estructural de la tereftalohidrazida (TH).....	37
5.2	Síntesis de los ligantes orgánicos	41
5.3	Caracterización estructural de los ligantes orgánicos	42
5.3.1	Espectroscopía vibracional (IR).....	42
5.3.2	Resonancia magnética nuclear (RMN)	44
5.3.3	Espectrometría de masas de alta resolución (DART-HRMS).....	48
5.3.4	Caracterización morfológica y textural	50
5.3.5	Análisis termogravimétrico (TGA-DTA).....	53
5.4	Síntesis de los polímeros de coordinación (PC-A,PC-B)	55
5.4.1	Espectroscopía vibracional (IR).....	56
5.4.2	Espectroscopía vibracional Raman	58
5.4.3	Espectroscopía de fotoelectrón de rayos x (XPS)	59
5.4.4	Espectrometría de masas de alta resolución (DART-HRMS).....	63
5.4.5	Caracterización morfológica y textural.....	65
5.4.6	Difracción de Rayos X (DRX)	68
5.4.7	Análisis termogravimétrico (TGA/DTA).....	69
5.4.8	Estudio del ángulo de contacto	71
5.5	Experimentos de adsorción	73

5.5.1	Caracterización física y óptica del diésel	73
5.5.2	Cinética de adsorción	76
5.5.3	Isoterma de adsorción	78
5.5.4	Ciclos de reúso	80
CAPÍTULO 6	82
6. CONCLUSIONES	82
REFERENCIAS	84
ANEXOS	92

Listado de figuras

Figura 1. Compuestos aromáticos comúnmente presentes en el diésel.....	6
Figura 2. Técnicas de remoción de hidrocarburos comúnmente empleadas.....	9
Figura 3. Pruebas de adsorción a diferentes tiempos a) 0 s, b) 0.3 s; (c) 0.6 s; (d) 0.9 s; (e) 1.2 s.....	12
Figura 4. Prueba de selectividad de los materiales en emulsión agua-diésel.....	13
Figura 5. Fotografías del composito Pu-ac 3 a) antes de hacer contacto con el diésel, b) en contacto, c) después de hacer contacto.....	14
Figura 6. Experimento general de remoción de diésel.....	16
Figura 7. Proceso de eliminación de diésel. La emulsión de diésel-agua a diferentes concentraciones se muestra aquí (a) 0.4 g/L (b) 0.35 g/L, (c) el diésel envuelto en los nanocompuestos y (d) muestra agua separada.....	17
Figura 8. La emulsión del diésel en agua (a), la mezcla de emulsión y las nanopartículas después de la agitación (b) y la solución de agua después de la separación magnética (c).....	18
Figura 9. Estructura de la tereftalohidrazida (TH).....	25
Figura 10. Estructura del ligante A (LA).....	26
Figura 11. Estructura del ligante B (LB).....	27
Figura 12. Estructura del polímero de coordinación A (PC-A).....	29
Figura 13. Estructura del polímero de coordinación B (PB).....	30
Figura 14. Metodología general para establecer las cinéticas de adsorción.....	31
Figura 15. Metodología general para evaluar la capacidad de adsorción.....	32
Figura 16. Metodología general de lo ciclo de adsorción/desorción.....	34
Figura 17. Reacción general de la despolimerización del PET vía aminólisis.....	36
Figura 18. Espectro de infrarrojo de TH (superior) y PET (inferior).....	38
Figura 19. Espectro de RMN ¹ H de la tereftalohidrazida (TH) en DMSO-d₆	39
Figura 20. Espectro de RMN ¹³ C de la tereftalohidrazida (TH) en DMSO-d₆	40
Figura 21. Espectro de masas DART-MS en modo positivo de la tereftalohidrazida (TH).....	40
Figura 22. Esquema general para la síntesis orgánica de las bis-acilhidrazonas.....	41
Figura 23. Espectros de infrarrojo de LA (superior) y LB (inferior).....	42
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H de LA en DMSO-d₆	44
Figura 25. Espectro de RMN ¹³ C de LA en DMSO-d₆	45
Figura 26. Espectro de RMN ¹ H de LB en DMSO-d₆	46
Figura 27. Espectro de RMN ¹³ C de LB en DMSO-d₆	47
Figura 28. Espectro de masas DART-MS en modo positivo de LA	48
Figura 29. Espectro de masas DART-MS en modo positivo de LB	49
Figura 30. Morfología superficial SEM de a) ligando LA y b) ligando LB	50
Figura 31. Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno para LA y LB	51
Figura 32. Curva TGA y termograma DTA de LA	53
Figura 33. Curva TGA y termograma DTA de LB	54

Figura 34. Esquema general para la obtención de los polímeros de coordinación.	55
Figura 35. Espectros de infrarrojo de LA (superior) y PC-A (inferior).....	56
Figura 36. Espectros de infrarrojo de LB (superior) y PC-B (inferior).....	57
Figura 37. Espectros Raman comparados de los polímeros de coordinación.	58
Figura 38. a) Espectro completo XPS de PC-A , b) C 1s, c) N 1s, d) O 1s.	60
Figura 39. Ampliación del espectro XPS correspondiente al Cu 2p de PC-A	61
Figura 40. a) Espectro completo XPS de PC-B , b) C 1s, c) N 1s, d) O 1s.	62
Figura 41. Ampliación del espectro XPS correspondiente al Cu 2p de PC-B	62
Figura 42. Espectro DART-MS del polímero de coordinación PC-A	63
Figura 43. Espectro DART-MS del polímero coordinación PC-B	64
Figura 44. Morfología superficial SEM de a) PC-A y b) PC-B	65
Figura 45. Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno para PC-A y PC-B.	66
Figura 46. Comparación de difractogramas para PCA y PC-B.....	68
Figura 47. Curva TGA y termograma DTA de PC-A	69
Figura 48. Curva TGA y termograma DTA de PC-B	70
Figura 49. Gráfico correspondiente a la evolución del ángulo de contacto contra el tiempo.	71
Figura 50. a)Espectros de absorción y fluorescencia del diésel en agua a 250 ppm/ λ _{ex} : 280 nm. b) Gráfico insertado: Corresponde a la intensidad de emisión frente al contenido de agua.....	74
Figura 51. Fotografías de las soluciones porcentuales correspondientes bajo irradiación. UV a 365 nm.	75
Figura 52. Cinética de adsorción del diésel sobre adsorbente (● 0,1 g/L-▲ 0,2 g/L), concentración inicial de diésel 250 ppm y velocidad de agitación de 130 rpm. Las líneas punteadas son datos predichos por el modelo cinético.	76
Figura 53. Isotermas de adsorción de gasóleo sobre adsorbente (●0,1 g/L y 0,2 g/L ▲) , concentración inicial de 50 a 250 mg/L, velocidad de agitación de 130 rpm. Las líneas son datos predichos por el modelo de isoterma de Freundlich	78
Figura 54. Eficiencia de separación de macromolécula PC-A durante los ciclos posteriores.....	80

Lista de tablas

Tabla 1. Capacidad de adsorción de hidrocarburos de materiales seleccionados.	11
Tabla 2. Clasificación para la disposición de residuos.....	35
Tabla 3. Resultados de espectrometría de masas para los ligantes.	48
Tabla 4. Propiedades texturales para ambos ligantes.	52
Tabla 5. Las concentraciones relativas en los materiales determinadas por XPS.....	59
Tabla 6. Propiedades texturales para ambos polímeros de coordinación.....	67
Tabla 7. Características fisico-químicas del diésel.....	73
Tabla 8. Parámetros cinéticos de adsorción de diésel sobre adsorbente PC-A	77
Tabla 9. Parámetros isotérmicos a partir de datos experimentales de adsorción de diésel sobre adsorbente.....	79

Lista de anexos

Anexo 1. Termograma de la Tereftalohidrazida.....	92
Anexo 2. Espectro XPS completo de LA	92
Anexo 4. Espectro completo XPS de LB , b) C 1s, c) N 1s, d) O 1s.	93
Anexo 3. Deconvolución de C,N y O de LB	93

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de los cuerpos de agua ocasionada por los cada vez más frecuentes derrames de hidrocarburos y sus derivados es una compleja problemática de carácter ambiental (1). Una de estas fracciones ligeras obtenida de la destilación del petróleo, que suele ser liberada de manera accidental en el ambiente es el diésel, lo anterior debido a su amplia comercialización ligada a su alta densidad energética dentro de la industria eléctrica (2), ante esta problemática de carácter ambiental se han establecido protocolos de contención y mitigación (barreras físicas, taponamiento de superficies, contención hidráulica, dispersantes) pero no han resultado del todo eficaces, por lo que surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales adsorbentes que puedan completar a los métodos tradicionales de remoción.

Por otra parte, la elevada producción de plásticos ha generado de forma progresiva un volumen alarmante de residuos, siendo el poli(etilentereftalato) (PET) uno de los más utilizados en el mundo para la fabricación de botellas en la industria alimenticia, su consumo global asciende alrededor de 13 millones de toneladas métricas al año (3). En consecuencia, se estima que cada año un millón de aves marinas, 100,000 animales marinos e innumerables tipos de peces

mueren a causa de la contaminación originada por la industria del plástico. Por lo anterior, en la literatura se han descrito diferentes metodologías clásicas (incineración, los vertederos, reciclaje mecánico) para la disposición de plásticos (4), no obstante, en los últimos años ante el planteamiento de una economía circular se ha observado con creciente interés el reúso de estos residuos como una fuente de precursores mediante el reciclaje químico, permitiendo la obtención de nuevos materiales con propiedades modulables de valor agregado en áreas como la química supramolecular, la biomedicina o la química de los materiales.

Debido a esto, la transformación del PET reciclado en nuevos materiales adsorbentes ofrece un doble beneficio: por un lado, convierte un residuo perjudicial en una valiosa materia prima, reduciendo la cantidad de plásticos en desuso; por otro lado, proporciona una alternativa en la remoción de hidrocarburos de los cuerpos de agua. Al aprovechar la capacidad del reciclaje químico se establece un camino hacia la remediación ambiental de ecosistemas acuáticos y la promoción de un entorno más sostenible. Ante este panorama, recientemente los materiales mesoporosos con propiedades adsorbentes han comenzado a adquirir relevancia dentro del campo de la remediación ambiental, ya que el proceso de separación mediante estos sorbentes, es considerado una herramienta valiosa para la remoción del crudo de petróleo y sus derivados en agua. No obstante, muchos de estos materiales muestran una baja capacidad de adsorción, cinética lenta o exhiben adsorción no selectiva debido a la naturaleza súper-hidrófila de sus componentes (5); para superar las desventajas de los adsorbentes convencionales, han sido modificados y se han desarrollado nuevos

materiales adsorbentes novedosos para la separación de emulsiones hidrocarburo-agua.

En este contexto los polímeros de coordinación han destacado como materiales prometedores en los procesos de adsorción y catálisis, lo anterior debido a que estos compuestos presentan excepcionales propiedades tales como: elevada porosidad, elevada cristalinidad, alta estabilidad térmica y factibilidad para la reciclabilidad tanto del adsorbente así como del adsorbato, esto último depende en gran medida de las propiedades intrínsecas de la fuente del átomo ion metálico seleccionado (6). Estos materiales exhiben características novedosas que pueden aprovecharse para la remoción de derrames de hidrocarburos, por sus superficies modulables, flotabilidad, recuperación simple y elevada capacidad de adsorción (7). Tomando como base lo descrito anteriormente, en este proyecto se propone la remoción de diésel en muestras de agua enriquecidas usando como material adsorbente dos nuevos polímeros de coordinación con la finalidad de evaluarles como adsorbentes y estudiar la potencial remoción del diésel en agua.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Contaminación del agua por hidrocarburos de petróleo.

La contaminación de los cuerpos de agua como mares, lagunas y ríos, ocasionada por los cada vez más frecuentes derrames de hidrocarburos de petróleo y derivados, es una compleja problemática de carácter ambiental (8). Estos pueden presentarse de forma puntual o sistemática, la primera ocurre de forma inesperada o accidental en los cuerpos de agua en donde, por lo general, no existe presencia de hidrocarburos (9). En la segunda, la liberación es frecuente y característica de aquellas aguas destinadas a tal fin, que son contaminadas por la actividad antrópica que en ellas se realiza. Por lo tanto, el origen de la contaminación proviene de varias fuentes, que abarcan desde los vertidos de petróleo en aguas profundas durante operaciones de extracción petrolera hasta la liberación descontrolada de aguas residuales de origen industrial y urbano que contienen productos derivados del petróleo (10).

Dado que nuestra sociedad depende en gran manera de la energía producida por los hidrocarburos de petróleo (naftas, gasolina, diésel, queroseno), las múltiples actividades antropogénicas relacionadas con la producción,

transporte y uso de estos recursos energéticos generan un impacto significativo en los ecosistemas acuáticos y la biodiversidad marina. Se estima que, durante un proceso cotidiano de descarga producido en una refinería por lavados industriales, se genera una concentración de aceite emulsionado en el agua de 300-7000 mg/L y alrededor de 30,000 mg/L de aceite flotante superficial (11), por otra parte, entre los años 2018-2022 tan solo en México, PEMEX registró derrames y fugas que ascienden a más de 116 mil litros de hidrocarburos liberados en el ambiente.

Una fracción ligera derivada de la destilación del petróleo, que se suele encontrar de forma recurrente en derrames de todo tipo es el diésel, lo anterior debido a su importancia como fuente de energía dentro de una amplia variedad de industrias y medios de transporte. Las fuentes de contaminación de agua por diésel más comunes incluyen derrames en instalaciones de almacenamiento y transporte, fugas de barcos y plataformas petroleras, así como accidentes de vehículos terrestres que transportan este combustible. Por ejemplo, el derrame ocurrido por el oleoducto de la Collins Pipeline Company en el golfo de México (2022) liberó al ecosistema marino más de 1000 L de diésel. Así mismo, es relevante considerar la filtración que ocurre desde tanques de almacenamiento subterráneos y el escurrimiento superficial que transporta el diésel desde áreas contaminadas a cuerpos de agua cercanos (12).

2.1.1 Características químicas del diésel.

El diésel es un combustible obtenido por destilación de fracción media del crudo petróleo, su número de carbonos está entre 12-20, con un rango de destilación entre 215-420 °C. Puede contener de 2000 a 4000 hidrocarburos, siendo los hidrocarburos saturados (64%) y aromáticos (35%) sus componentes principales (13). Los hidrocarburos saturados dominantes en los combustibles diésel incluyen parafinas normales, isoparafinas y cicloparafinas (naftenos). Por otra parte, los hidrocarburos saturados restantes son principalmente cicloparafinas de 1-3 anillos. Entre los compuestos aromáticos principales (**Figura 1**) se encuentran bencenos, indenos, naftalenos, acenaftenos, fluorenos, aceneftilenos, fenantrenos, antracenos y naftenofenantrenos, entre otros (14) .



Figura 1. Compuestos aromáticos comúnmente presentes en el diésel

También pueden estar presentes algunos HAP (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos) como crisenos, pirenos, benzantracenos y perilenos (15). Así mismo suele contener pequeñas cantidades de aditivos, como antioxidantes, inhibidores de corrosión, dispersantes, emulsificantes, etc. Debido a la complejidad de esta mezcla de hidrocarburos muchas de las propiedades fisicoquímicas del diésel están directamente relacionadas con su composición. En general, lo anterior se

puede resumir en las siguientes composiciones estructurales principales de hidrocarburos.

- n-alcanos (hidrocarburos saturados lineales).
- Isoalcanos (hidrocarburos saturados ramificados).
- Cicloalcanos o naftenos (alcanos cíclicos saturados).
- Aromáticos policíclicos

2.1.2 Problemática ambiental asociada a los derrames de diésel.

Dado que la gran mayoría de los componentes químicos del diésel están clasificados como tóxicos y no biodegradables, las consecuencias ambientales de estos derrames son profundamente catastróficas y suelen tener impactos devastadores en los ecosistemas acuáticos, así como sobre la biodiversidad marina (8). Estos efectos son diversos y van desde afectaciones a corto plazo hasta daños a largo plazo en el medio ambiente, lo cual dependerá del volumen derramado, velocidad de disipación en el medio, tiempo de exposición, ubicación del derrame y condiciones meteorológicas (16). En general, estos hidrocarburos al interactuar con el entorno también contaminan del aire por la evaporación de los componentes más ligeros y en función de la zona de derrame, existe el riesgo de infiltración en el subsuelo, afectando el agua subterránea o el agua potable de una región.

Como la densidad del diésel es menor que la del agua, el combustible tiende a flotar, formando delgadas películas superficiales, lo que facilitará la aglomeración de partículas y materia orgánica natural, en consecuencia, afectando en la transferencia de oxígeno disponible (17) Los componentes que presentan una ligera solubilidad en agua eventualmente se adherirán a las superficies de los organismos acuáticos causando daños en su piel, sistema digestivo y órganos internos. Además, otros compuestos se acumularán en el sedimento del fondo, lo que puede afectar a los peces y organismos que se alimentan de esa zona, esto puede tener un impacto negativo en la producción primaria y alterar la cadena alimenticia en el ecosistema acuático (18,19).

Por otra parte, los efectos de un derrame de diésel al tener un impacto duradero en la salud de un ecosistema, terminará entrando en la cadena trófica humana de la zona. Los contaminantes pueden causar diversos problemas toxicológicos de salud a seres humanos y animales, incluida la hemotoxicidad (destrucción de glóbulos rojos), toxicidad neuronal (daño al cerebro y al sistema nervioso), carcinogenicidad (tendencia a inducir cáncer), genotoxicidad (capacidad de inducir daños no transmisibles en el ADN), toxicidad celular (capacidad de ser tóxico para las células), etc. (20,21). Los efectos ambientales de los derrames de diésel son severos y no se limitan únicamente a los ecosistemas acuáticos, ya que también pueden provocar un perjuicio de larga duración en la biodiversidad y en la salud humana.

2.2 Técnicas de remoción de hidrocarburos en agua.

Para el derrame de hidrocarburos existe una gama de técnicas convencionales con propósitos de contención, separación y destrucción de los contaminantes mediante tratamientos biológicos, químicos y fisicoquímicos (22). Entre estos sobresalen, los fisicoquímicos, los cuales incluyen: el uso de plumas de contención y skimmers para aguas superficiales, barreras físicas, taponamiento de superficies, contención hidráulica, decapado de aire, dispersantes, bombeo de vacío e incendios controlados (**Figura 2**). Sin embargo, la efectividad de contención de estos procedimientos frecuentemente se ve comprometida por las condiciones climáticas y la potenciación de la toxicidad del contaminante por la adición de agentes externos, derivando en una descontaminación parcial del medio, además de que estos procedimientos no consideran la recuperación del diésel tras separarlo de la zona en donde ocurrió la liberación accidental (23).

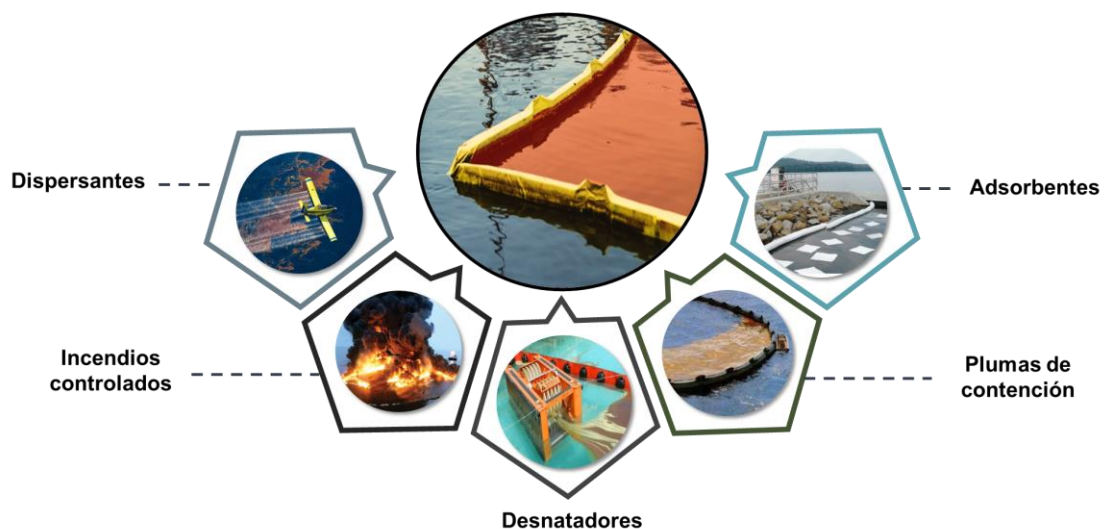


Figura 2. Técnicas de remoción de hidrocarburos comúnmente empleadas.

2.3 Materiales adsorbentes en la remoción de diésel

La adsorción es una técnica popular y efectiva para combatir los derrames de hidrocarburos usando sorbentes con características oleofílicas e hidrofóbicas. Es una forma simple y relativamente económica para llevar a cabo estas remociones ya que los adsorbentes atraen al hidrocarburo a sus superficies, pero no permiten que penetre en el material (24). Existen una amplia variedad de sorbentes (**Tabla 1**) y estos pueden ser clasificados como: adsorbentes minerales inorgánicos, adsorbentes orgánicos naturales (25) adsorbentes orgánicos sintéticos, y nanocompuestos magnéticos (23) , aunque pueden existir múltiples materiales que combinan las principales características de los anteriores.

Varios materiales adsorbentes que son hidrófobos por naturaleza se han utilizado para eliminar el petróleo de la superficie del agua de mar. En el caso de los sorbentes naturales, se ha reportado el uso de diversos productos vegetales como arroz, paja, algodón, fibra de madera o lana, pero la mayoría de ellos tienen poca capacidad de adsorción (26). Por otra parte, se tienen a los adsorbentes minerales que se consideran del grupo de adsorbentes universales, la gran mayoría de estos son materias primas de origen natural que se utilizan en forma de polvo o gránulos como las zeolitas o las arcillas y aunque son de naturaleza hidrófila su superficie puede modificarse, por lo que también absorben hidrocarburos de petróleo (25).

Tabla 1. Capacidad de adsorción de hidrocarburos de materiales seleccionados.

Adsorbente	Tipo de adsorbente	Adsorbato	Capacidad de adsorción (g/g)	Forma	Ref.
Absodan (diatomita)	AMI	Petróleo	0.8-0.89	Polvo	(25)
Aluminosilicato de sodio	AMI	Petróleo	0.27-0.43	Polvo	(25)
Cáscara de arroz/paja	AONM	Diésel	2.78–5.02	Fibra/red	(12)
Copolímero de metacrilato de butilo- metacrilato de laurilo (CPMA)	AOS	Tolueno	15.0	Fibra	(26)
Eco-Dry (a base de tierra de diatomeas)	AMI	Petróleo	1.11	Polvo	(25)
Fibra de coco	AONM	Diésel	3.64	Fibra	(12)
Fibra de madera	AONM	Diésel	9.62	Fibra	(72)
Nanocompuesto de núcleo-envoltura de polianilina magnética (PAni/Fe ₃ O ₄ /C)	ANM	Diésel	60.3	Polvo	(7)
Nanotubo de carbono macroporoso magnético	ANM	Diésel	56.0	Esponja	(8)
Poliestireno	AOS	Diésel	7.0	Fibra	(13)
Poliuretano	AOS	Diésel	67.0	Espuma	(13)
PPCA@PFTS	AOS	Aceite de soja	5.8	Aerogel	(73)
AONM= Adsorbentes orgánicos naturales modificados AOS= Adsorbentes orgánicos sintéticos AMI= Adsorbentes minerales inorgánicos ANM= Adsorbentes nano magnéticos					

En 2020, Oliveira *et al.* utilizaron fibras del árbol del algodón de seda (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) las cuales caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, infrarrojo por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y se aplicaron en la sorción de diésel de petróleo. Los resultados indicaron que las fibras están compuestas por hidrocarburos alifáticos y aromáticos lo que les

confiere carácter hidrofóbico y oleofílico, se realizaron pruebas de adsorción (**Figura 3**) alcanzando más de 58.462 ± 6.733 g/g de adsorción de diésel. Además, este material ha demostrado un alto potencial para la captura del contaminante incluso después de agitar durante 30 minutos, perdiendo solo el 14% del aceite atrapado inicialmente (27).

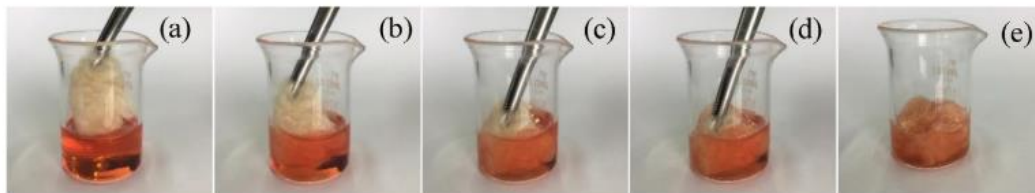


Figura 3. Pruebas de adsorción a diferentes tiempos a) 0 s, b) 0.3 s; (c) 0.6 s; (d) 0.9 s; (e) 1.2 s

En 2020, Flores *et al.* sintetizaron una serie de compuestos granulares adsorbentes mediante la activación por calentamiento de la zeolita clinoptilolita y su posterior mezcla con gránulos de polietileno de baja densidad (PEBD) a 200°C en diferentes tiempos de degradación térmica. Se evaluaron las capacidades de adsorción con 50 mg de cada adsorbente en contacto con 200 mg de diésel agitados por 2 min, dejándose en reposo durante 18 h y también se evaluó la selectividad de estos para diésel en presencia de agua (**Figura 4**). Se demostraron interacciones termodinámicas favorables entre adsorbato-adsorbente (diésel-oligómeros) y la porosidad del compuesto (efecto de imbibición), además se reportó una eliminación del diésel hasta en un 39% (28).

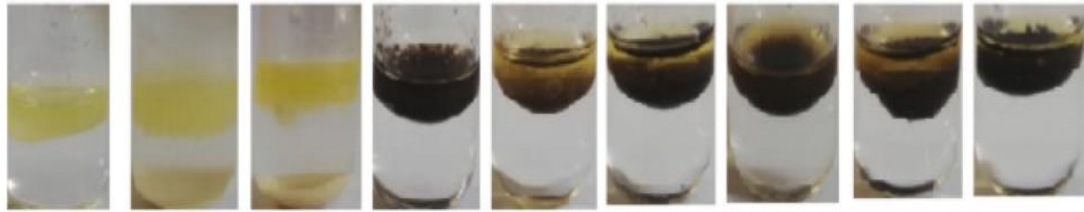


Figura 4. Prueba de selectividad de los materiales en emulsión agua-diésel.

Estas y otras investigaciones evidencian la importancia de que los adsorbentes presenten un carácter hidrofóbico y oleofílico para poder remover de forma eficiente las diversas clases de hidrocarburos. De entre los adsorbentes sintéticos, el polipropileno y los poliuretanos son los polímeros porosos comerciales más utilizados (24), debido a su porosidad incorporada, tamaño de poro ajustable, estabilidad y reciclabilidad, estas propiedades beneficiosas son cruciales para su aplicabilidad práctica (29). Otro aspecto relevante de estos adsorbentes es que también pueden fabricarse a partir de residuos plásticos, por lo que ayudan a combatir los problemas ambientales de los derrames de petróleo y la contaminación por residuos simultáneamente (26).

En 2019, Churipard *et al.* prepararon un grupo de adsorbentes porosos de polidivinilbenceno (PDVB) por polimerización con radicales libres de divinilbenceno mediante tratamiento solvotermal a 100°C por 48 h. El compuesto clasificado como PDVB-EA demostró capacidad de gelificación selectiva en mezclas bifásicas, se realizaron estudios adsorción en fase de emulsión para la cinética de sorción, así como de la recuperación de los hidrocarburos analizados y la posterior regeneración del material. Se comprobó que el adsorbente puede

ser utilizado en la adsorción selectiva de hidrocarburos en el agua en reciclajes sucesivos reportando una capacidad de sorción para el diésel de 13.66 mg/mg (29).

En 2021, De Nino *et al.* prepararon una espuma de poliuretano alifático y otros dos compuestos, producidos mediante recubrimiento superficial utilizando micropartículas de sílice (PU-Si 2) y carbón activado (PU-ac 3). Se evaluaron sus capacidades de adsorción en diésel, gasolina y aceite de motor siguiendo el método estándar ASTM F726-06, esta se completó después de unos pocos segundos (**Figura 5**). Los resultados obtenidos mostraron que el composito con carbón activado (PU-ac 3) con una capacidad máxima de adsorción de 32,50 g/g de diésel. La regeneración y la reutilización pueden repetirse hasta 50 veces por centrifugación, sin una pérdida significativa en la capacidad de adsorción (30).

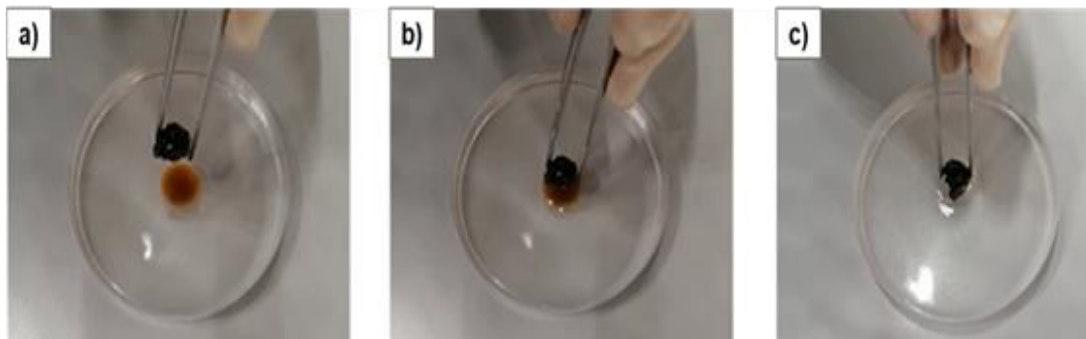


Figura 5. Fotografías del composito Pu-ac 3 a) antes de hacer contacto con el diésel, b) en contacto, c) después de hacer contacto.

Recientemente se han utilizado soluciones basadas en nanotecnología para derrames de petróleo y se han sintetizado varios nanomateriales que han mostrado un mejor rendimiento que los adsorbentes convencionales, estos incluyen nanomateriales de carbono, como el grafeno y los nanotubos de carbono que también se han utilizado ampliamente (26); en donde destacan las partículas ferromagnéticas, que son de naturaleza oleófila, por lo que se mezclan y se dispersan en los hidrocarburos, produciendo así “aceite magnético”. Estos materiales son de fácil conducción y recolección después de la adsorción del hidrocarburo con un campo magnético externo, además se pueden regenerar después de cada proceso de adsorción lavándolos con etanol o hexano y se utilizan para los siguientes ciclos múltiples de separación de agua y petróleo (7).

En 2018, López *et al.* realizaron la síntesis de nanopartículas Fe_3O_4 recubiertas in situ con los siguientes surfactantes: PVP, SDS, SDBS, Tween 80 y Triton X-100. Se llevaron a cabo los experimentos de eliminación de diésel (**Figura 6**) en tres niveles distintos de salinidad simulada además de medirse la respuesta magnética para todos los sistemas a 5 K y temperatura ambiente (300K). Los resultados mostraron que las nanopartículas de magnetita recubiertas Tween 80 preparadas a través de una ruta posterior a la síntesis exhibieron mayores potencialidades para eliminar el diésel (98%, 32 g de adsorbato por g de Fe_3O_4 @Tween NP).

Dentro de la serie de nanopartículas de magnetita sintetizadas, Fe_3O_4 @Tween NP mostró mayor respuesta magnética y le correspondía la menor cantidad de fase precipitada dentro del agua, datos relevantes para reducir

los riesgos de contaminación ambiental con nanopartículas durante la eliminación de derrames de petróleo del agua de mar (31).

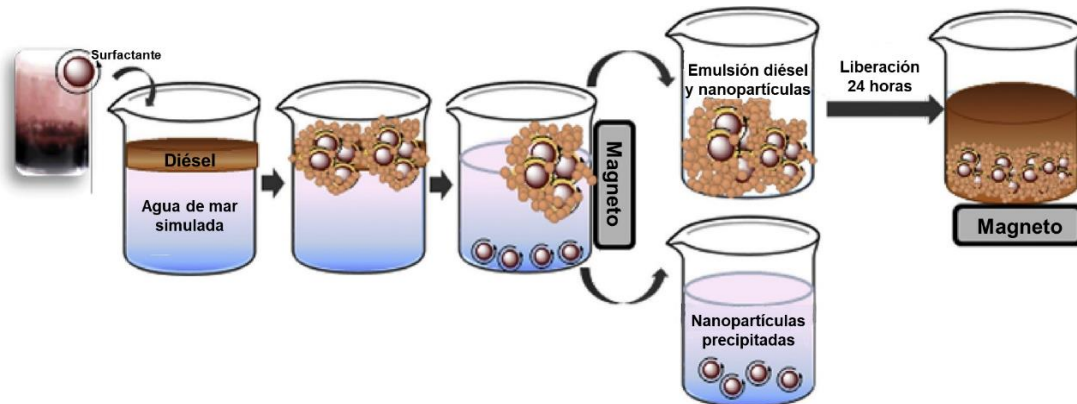


Figura 6. Experimento general de remoción de diésel.

En 2018, Sharman *et al.* sintetizaron el nanocompuesto magnético Au/Fe₂O₃ mediante el método de coprecipitación y variando la concentración de Au. Se realizaron las pruebas de adsorción del diésel en agua destilada (**Figura 7**) para formar emulsiones, 5 g de diésel en 100 ml de agua con alrededor de 0.1 g del nanocomposito, además se hicieron mediciones magnéticas, así como las cinéticas. Reportaron que el nanocompuesto Au/Fe₂O₃ (Au: Fe₂O₃ = 1:8, y ≈0.4 g/L Au/Fe₂O₃ de emulsión de diésel) muestra una mayor eficiencia de adsorción del 98% en comparación con los adsorbentes tradicionales informados (32).

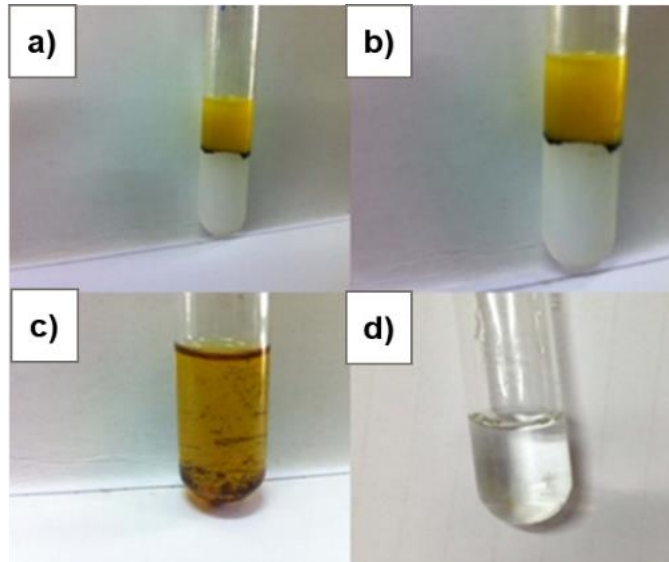


Figura 7. Proceso de eliminación de diésel. La emulsión de diésel-agua a diferentes concentraciones se muestra aquí (a) 0.4 g/L (b) 0.35 g/L, (c) el diésel envuelto en los nanocompuestos y (d) muestra agua separada.

En 2019, Singh *et al.* sintetizaron un nanocompuesto magnético de Fe_3O_4 /quitosano mediante el método de coprecipitación química. Se llevaron a cabo experimentos de adsorción por lotes variando el efecto del tiempo de adsorción, el pH y la dosis de adsorbente para estudiar la naturaleza del proceso de adsorción lo cual se midió por espectroscopia de fluorescencia y cromatografía de gases-espectroscopia de masas (GC-MS). La capacidad de adsorción de las nanopartículas se determinó utilizando modelos de cinética de adsorción e isothermas de equilibrio demostrando una reciclabilidad de por lo menos 5 ciclos de recuperación tras la separación magnética. Reportaron que las condiciones óptimas de las pruebas de adsorción fueron a pH de 8,46, con un tiempo de adsorción de 75 min, a una velocidad de agitación optimizada 99.901 resultando en una capacidad de adsorción de diésel de 1.382 mg/mg (33).

En 2018, Lü *et al.* llevaron a cabo la síntesis de nanopartículas magnéticas de Fe_2O_3 recubiertas de polietilenimina (PEI) por precipitación química. Para las pruebas de separación de diésel-agua se preparó una emulsión que contenía 1000 mg/l de diésel, al aplicar un campo magnético externo las nanopartículas con el diésel adsorbido se trasladaron a la pared del vial (**Figura 8**). Se determinó la transmitancia del agua a 610 nm para evaluar la eficacia de la separación obteniendo una capacidad de adsorción > 13 mg/mg. Demostraron que la eficiencia de separación del material disminuyó un poco con el aumento del pH, mientras que mejoró con la introducción de electrolitos además de una reciclabilidad de 6 ciclos sin pérdida en la eficiencia de separación (34).

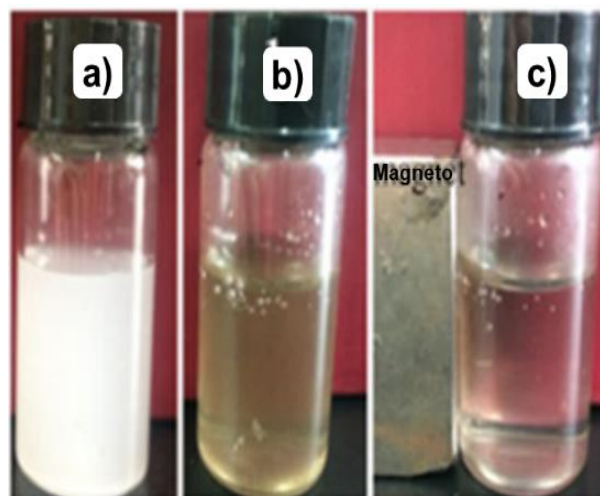


Figura 8. La emulsión del diésel en agua (a), la mezcla de emulsión y las nanopartículas después de la agitación (b) y la solución de agua después de la separación magnética (c).

2.4 Análisis crítico

Con base en lo anterior podemos destacar que los mejores adsorbentes son aquellos que tienen características tales como: elevada porosidad y cristalinidad, que presentan flotabilidad, son reutilizables, con una alta capacidad de adsorción y de fácil recuperación. No obstante, a pesar de todos los avances en materia de remoción de hidrocarburos de petróleo, en el caso particular del diésel existen pocos reportes del uso de polímeros de coordinación como adsorbentes, esto a pesar de que son materiales que presentan un gran potencial al ser mesoporosos por lo que pueden llegar exhibir la gran mayoría de las propiedades deseables en un adsorbente, como las descritas anteriormente. Por consiguiente, existe un área de oportunidad para el desarrollo de este tipo de adsorbente preparado a partir de materiales reciclados, de alta capacidad de adsorción con el fin de remediar ambientalmente cuerpos de agua contaminados por diésel de petróleo.

CAPÍTULO 3

3. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

3.1. Hipótesis

Los polímero de coordinación mesoporosos de cobre(II) sintetizados a partir de residuos del poli(etilentereftalato) mediante la ruta solvotermal presentan la capacidad de adsorber diésel.

3.2. Objetivo General

Remoción de diésel en agua usando dos nuevas polímeros de coordinación mesoporosos obtenidas a partir de monómeros de poli(etilentereftalato) reciclado.

3.3. Objetivos específicos

1. Obtener vía aminólisis el monómero de poli(etilentereftalato) reciclado.
2. Sintetizar dos nuevos bloques de construcción a través de reacciones de condensación usando como precursor monómeros de poli(etilentereftalato).

3. Sintetizar mediante la ruta solvotermal dos nuevos polímeros de coordinación de cobre (II).
4. Caracterizar las macromoléculas, bloques de construcción y el monómero obtenido mediante técnicas espectroscópicas: Resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C , microscopía electrónica de barrido, espectrofotometría de UV visible, análisis vibracional y espectrometría de masas de alta resolución.
5. Estudiar las propiedades de adsorción de las nuevas macromoléculas en emulsiones de diésel/agua.
6. Determinar la capacidad de adsorción, así como el porcentaje de remoción de diésel por parte de las macromoléculas resultantes.

3.4. Aportación científica

Remoción de diésel en agua usando dos nuevos polímeros de coordinación mesoporosos de cobre(II) obtenidas a partir de residuos de poli(etilentereftalato).

CAPÍTULO 4

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Reactivos

Los reactivos monohidrato de hidrazina 98%, benzaldehído 99.5%, ácido 4-formilbenzoico 97%, acetato de cobre (II) monohidratado 98%, etanol 96% se adquirieron en la compañía Sigma Aldrich y se usaron sin un tratamiento de purificación previo. Adicionalmente, se utilizó acetona 99.5% por ACS Reagent, n-hexano ACS Reagent y PET grado botella.

4.2 Material y equipo

La degradación del polietilentereftalato se efectuó en un Baño de Ultrasonido Branson 230 V, Serie MH, las posteriores reacciones de condensación se realizaron en un sistema básico de reflujo calentado por una manta calentadora Electrothermal MC242X1 Bench 1150W. La caracterización química se llevó a cabo mediante análisis vibracional usando un Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (4000-400 cm^{-1}), mientras que los experimentos de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C fueron obtenidos con un Bruker Advance DPX 400, ambos desplazamientos químicos (δ , ppm) fueron relativos al dimetilsulfóxido (DMSO).

Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron mediante LC/MSD TOF en un instrumento de Agilent Technologies con APCI como fuente de ionización y sistema DART-HRMS consistente en un DART SI-140-GIST (DART Thermo Ion Max Vapor Interface, Ion Sense Inc., Saugus, MA, EE.UU.) acoplado a un espectrómetro de masas Orbitrap no híbrido de una etapa Exactive™ (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, EE.UU.). El instrumento DART-HRMS funcionó en modo de ionización positiva o negativa. Por otra parte, la caracterización morfológica se analizó con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) en un equipo JEOL JSM-6701F. El área superficial específica, el volumen y tamaño de poro fueron obtenidas mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K y 10 presiones parciales diferentes (0,1–0,99), utilizando la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET).

La isoterma de adsorción de nitrógeno se determinó utilizando un analizador ASAP 2020 (Micromeritics) después de la desgasificación al vacío durante 5 h a 110 °C. Los análisis térmicos (TGA-DTA), para determinar las propiedades térmicas de los materiales, se llevaron a cabo en el rango de temperaturas de 25-600 °C bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C utilizando un analizador térmico TA instruments-SDT 2960. Las mediciones de ángulos de contacto se realizaron a 25 °C usando un medidor de ángulo de contacto (Rame Hart 100-00-115 Goniometer) colocando una gota (10 µL) en la superficie de la pastilla de los polímeros de coordinación en el aire. Los experimentos de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron en un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X PHI 5000 Versa

Probe II. La fuente de rayos X utilizada fue un ánodo monocromático de Al (1486,6 eV).

Los estudios se obtuvieron con una energía de paso de 117,5 eV; la región de análisis fue de 1350 a 0 eV. Todas las medidas se realizaron en una cámara de ultra alto vacío (UHV) a una presión de alrededor de 3×10^{-8} mbar. Todos los materiales sintetizados fueron secados en una estufa Thermo Scientific PR305155G y los puntos de fusión se determinaron en un aparato electrotérmico Mel-Temp (0-400 °C). Con respecto a los experimentos de adsorción, se utilizó un baño de agua con agitación recíproca modelo 2872/120 Volts-50/60 Hertz (Thermo Scientific) para la secuencia de agitación recíproca, mientras que el análisis de fluorescencia molecular se utilizó para cuantificar el diésel restante en la emulsión diésel-agua empleando un Espectrómetro de Luminiscencia Perkin Elmer Modelo LS-50B, a longitudes de onda entre 250 y 700 nm, usando 371 nm como longitud de excitación.

4.3. Despolimerización del polietilentereftalato (PET)

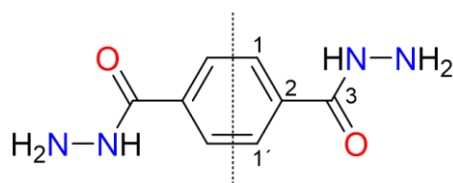


Figura 9. Estructura de la tereftalohidrazida (TH)

Con el objetivo de obtener la tereftalohidrazida (TH) se llevó a cabo vía aminólisis (**Figura 9**) la despolimerización del polietilentereftalato (PET). El PET (3.0 g, 15.6 mmol) se cortó en láminas de aproximadamente 5 mm x 5mm, estas se agregaron a un matraz bola junto con el monohidrato de hidrazina (6.06 ml, 124.5 mmol) sin la necesidad de añadir un disolvente extra y se selló con un tapón de goma. Después el matraz de reacción se llevó a un baño ultrasónico (40 kHz) durante 5 horas sin calentamiento adicional, la mezcla de reacción se filtró al vacío empleando un embudo Büchner y se usó etanol frío para los lavados. Las aguas madres resultantes se filtraron por gravedad usando papel filtro Whatman no. 42 con lavados de etanol caliente, finalmente, el sólido recuperado se secó en la estufa a 80° C por 24 horas, se obtuvo un sólido blanco-amarillento con un rendimiento de reacción del 95% (2.88 g, 14.82 mmol) y punto de fusión de 298-300 °C. FTIR_{umax} (cm⁻¹): 3313 (N-H), 1604, 1540 (CO-NH), 1490 (C-N), 1339, 1102 (C-H), 925, 881, 737 (N-H); RMN ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz), δ (ppm): 9.87 (s, 2H, NH), 7.87 (s, 4H, H-1, H-1'), 4.54 (s, 4H, NH₂); RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 165.12 (C-3), 135.46 (C-2), 126.92 (C1, C-1'); DART-HRMS calculado para [(C₈H₁₁N₄O₂+H)⁺]: 195.0882 u.m.a.; Encontrado: 195.0870 u.m.a.

4.4. Síntesis de los ligantes LA y LB

4.4.1 Síntesis de N1,N4-di(bencilideno)tereftalohidrazida (LA)

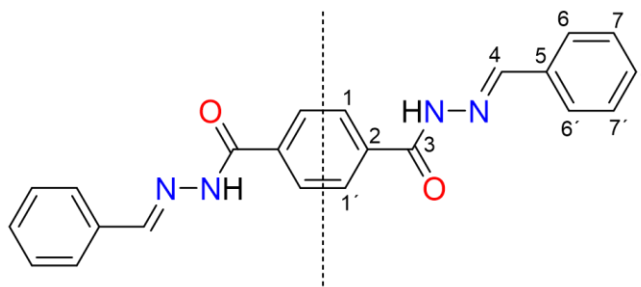


Figura 10. Estructura del ligante A (LA)

La síntesis del ligante A (**Figura 10**) ocurrió mediante una reacción de condensación entre el precursor **TH** (100 mg, 0.5 mmol) y el benzaldehído (112 mg, 1.10 mmol) en etanol. Se montó un sistema básico de reflujo sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética y en un matraz bola de reacción se pesó la cantidad establecida del precursor **TH**, además se agregaron 10 ml de etanol, después se inició el calentamiento (40°C) con agitación suave para favorecer la homogenización del precursor en el disolvente.

Tras 5 minutos de agitación se agregó el benzaldehído gota a gota en el matraz de reacción y se añadieron 5 mL más de etanol, se aumentó la temperatura (80°C) para iniciar con el reflujo de la reacción y se mantuvo durante 5 horas, el sólido obtenido se filtró usando el papel filtro Whatman no. 41 y fue lavado en caliente con una mezcla de etanol/agua (50:50), posteriormente se secó en un horno a 100°C por 24 horas. Se obtuvo un sólido blanco de textura grumosa, con un rendimiento de reacción del 95% (2.88 g, 14.82 mmol) y un

punto de fusión de 298-300 °C. FTIR_{umax} (cm⁻¹): 3255 (N-H), 3059 (Ar C-H), 1644,1604 (CO-NH), 1551 (C=N), 1282, 1149 (Ar C-H); RMN ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz), δ (ppm): 11.98 (s, 2H, NH), 8.49 (s, 2H, H-4), 8.06 (s, 4H,H-1,H-1'), 7.76 (s, 4H, H-6,H-6'), 7.47 (s, 6H, H-7,H-7',H-8); RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 166.88 (C-3), 157.68 (C-4), 146.85 (C-6,C-10), 129.54 (C-1, C-1'), 127.61 (C-8), 126.91 (C-7, C-9); DART-HRMS calculado para [(C₂₂H₁₈N₄O₂+H)⁺]: 371.4119 u.m.a.; Encontrado : 371.1521 u.m.a.

4.4.2 Síntesis del ácido 4,4'-((1E,1'E)-(tereftaloilbis(hidrazin-2-il-1-ilideno))bis(metaneilideno))dibenzoico (LB)

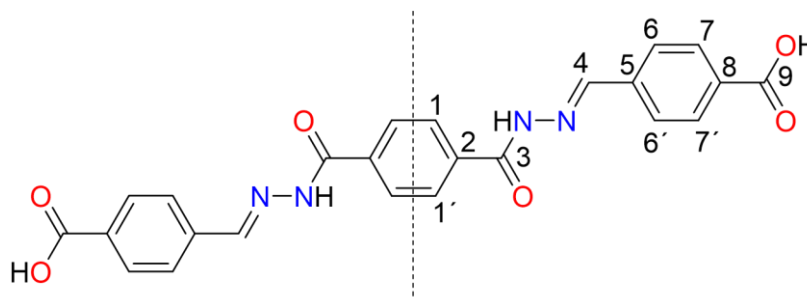


Figura 11. Estructura del ligante B (LB)

La síntesis del ligante B (Figura 11) ocurrió mediante una reacción de condensación entre el precursor TH (100 mg, 0.5 mmol) y el ácido 4-formil benzoico (159 mg, 1.03 mmol) en etanol. La metodología para la preparación del LB es similar a la seguida para la síntesis del LA, empleando el ácido 4-formil benzoico que se agrega directamente al matraz de reacción durante la homogenización del precursor TH en etanol. Se obtuvo un sólido blanco mate cuya textura fue lisa y quebradiza con un rendimiento de reacción del 90% (212

mg , 0.46 mmol) y un punto de fusión superior a 400 °C. FTIR_{umax} (cm⁻¹): 3245 (N-H), 3059 (Ar C-H), 2970, 2660, 2540 (COOH), 1679 (C=O) 1644, 1623 (CO-NH), 1551 (C=N), 1283, 1155 (Ar C-H); RMN ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz), δ (ppm): 12.14 (s, 2H, NH), 8.55 (s, 2H, H-4), 8.08 (s, 4H, H-1, H1'), 8.03 (dd, J= 2.0, 8.4 MHz, 4H, H-6, H-6'), 7.87 (d, J= 8.4 MHz, 4H, H-7, H-7'); RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 172.02 (C-9), 166.88 (C-3) 147.08 (C-4), 138.22 (C-2), 129.79 (C-1, C-1'), 127.87 (C-7, C-7'), 127.77 (C-8), 127.47 (C-6, C-6'), 127.06 (C-5); DART-HRMS calculado para [(C₂₄H₁₈N₄O₆+4H)⁺]: 462.4547 u.m.a ; Encontrado: 462.1382 u.m.a.

4.5 Síntesis de los polímeros de coordinación PC-A y PC-B

4.5.1. Síntesis del polímero de coordinación catena-poli[cobre- μ -[[N1,N4-di(bencilideno)tereftalohidrazida](2-)-N¹,O:N^{1'},O¹]](PC-A)

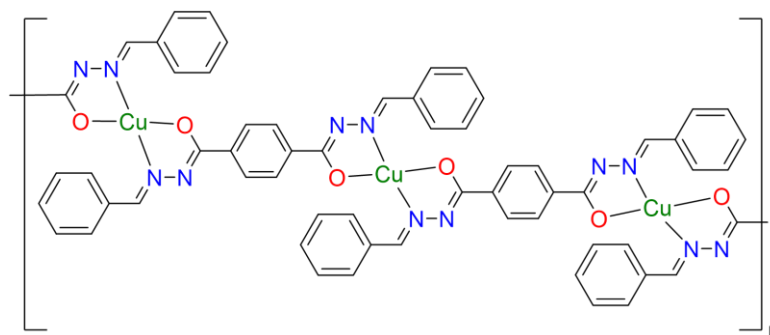


Figura 12. Estructura del polímero de coordinación A (PC-A)

La síntesis del polímero de coordinación **PC-A** (Figura 12) se realizó mediante una reacción de policoordinación entre el ligante **LA** (50.7 mg, 0.137 mmol) y el acetato de cobre (28.8 mg, 0.155 mmol). En un tubo esmerilado de alta presión ACE Glass se mezclaron los compuestos anteriores junto con 5 ml de etanol. A continuación, con ayuda de un agitador magnético, se agitó energicamente la mezcla y se calentó a 300 °C durante 1 hora hasta que se completó la policoordinación. Una vez enfriada las solución, el compuesto generado fue filtrado por gravedad, lavado con etanol frío e introducido en un horno a 100 °C durante 24 h, se recuperó un sólido verde claro de textura grumosa con un rendimiento de reacción del 93.6% y un punto de fusión de 338-340 °C. FTIR_{umax} (cm⁻¹): 3059 (Ar C-H), 1525 (C-O), 1373 (C=N-N=C), 1118, 1149 (Ar C-H); Raman_{umax} (cm⁻¹): 335 (Cu-O), ;DART-HRMS calculado para [Cu₃(C₅₆H₄₄N₁₂)]+H⁺: 1218.1473 u.m.a ; Encontrado: 1218.3896 u.m.a; XPS

análisis calculado C ,59.08 %; N, 13.78%; O, 7.87%; Cu, 15.63%; encontrado C, 55.72%; N, 13.64%; O, 12.84%; Cu, 17.79%.

4.5.2. Síntesis del catena-poli[cobre- μ -[[4,4'-((1E,1'E)-tereftaloilbis(hidrazin-2-il-1-ilideno))bis(metaneilideno))dibenzoato](2-),O,O']] (PC-B)

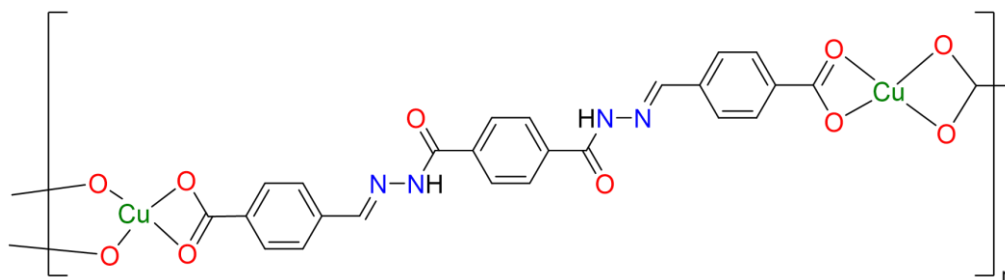


Figura 13. Estructura del polímero de coordinación B (PB)

La síntesis del polímero de coordinación **PC-B** (Figura 13) ocurrió mediante una reacción de policoordinación entre el ligante **LB** (50.7 mg, 0.110 mmol) y el acetato de cobre (23.2 mg, 0.125 mmol) en etanol. La metodología para la preparación del **PC-B**, así como el tratamiento posterior es igual al seguido para la síntesis del **PC-A**. El compuesto obtenido fue un sólido café verdoso de textura quebradiza con un rendimiento de reacción del 87.6% y un punto de fusión superior a los 400 °C. FTIR_{umax} (cm⁻¹): 3245 (N-H), 3059 (Ar C-H), 2970, 2660, 2540 (COOH), 1679 (C=O), 1644, 1623 (CO-NH), 1551 (C=N), 1283, 1155 (Ar C-H); Raman_{umax} (cm⁻¹): (En revisión) ;DART-HRMS calculado para [Cu₂(C₂₇H₂₅N₄)+H]⁺: 662.9853 u.m.a ; Encontrado: 663.4539 u.m.a. ; XPS análisis calculado C ,45.46 %; N, 8.48 %; O, 24.22 %; Cu, 19.24%; encontrado C, 28.47%; N, 4.88%; O, 26.82 %; Cu, 39.82%.

4.6. Experimentos para remoción del diésel

4.6.1. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se realizaron empleando una emulsión agua-diésel de 250 mg/L, para evaluar el efecto del tiempo de contacto se hicieron ensayos a diferentes intervalos de tiempo (0-40 minutos) a dos concentraciones de adsorbente (0.1 g/L, 0.2 g/L). En cada tubo de ensayo de vidrio, con su respectiva cantidad de adsorbente (1-2 mg), se añadieron 10 ml de la emulsión agua-diésel, después los tubos fueron llevados a un baño agitador, en donde se mantuvo a una temperatura de 30°C con 130 rpm de agitación contante, esto hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Posteriormente, los tubos fueron llevados a centrifugación a 2400 rpm por 4 minutos, para separar la emulsión del adsorbente, y se tomó el sobrenadante para determinar la concentración del diésel en agua mediante espectroscopía de fluorescencia molecular (**Figura 14**).

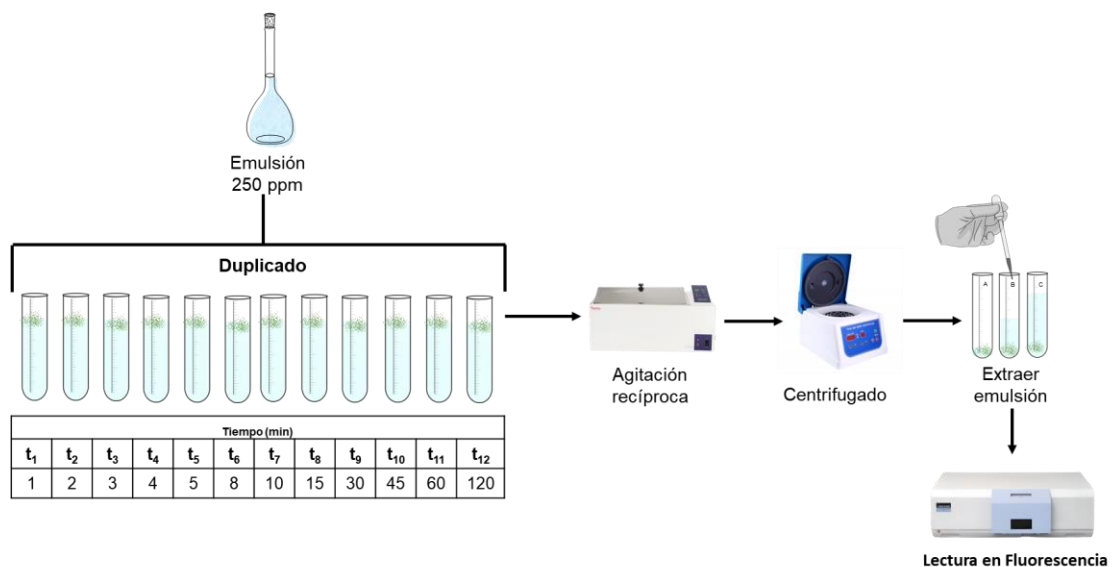


Figura 14. Metodología general para establecer las cinéticas de adsorción.

4.6.2. Isotherma de adsorción

Para la obtención de la capacidad de adsorción (q_e) de los adsorbentes se preparó una emulsión madre agua-diésel de 500 ppm, a partir de ésta se realizaron diluciones de 50, 100, 150, 200 y 250 ppm, estas se emplearon para obtener la isoterma de adsorción. Así mismo, para evaluar los cambios en la q_e al variar la dosis de adsorbente se trabajó en concentraciones de 0.1 g/L y 0.2 g/L. De cada dilución, se tomó un volumen de 10 ml y se añadió en un tubo de ensayo que contenían una cantidad de adsorbente (1-2 mg), esto se realizó por triplicado (**Figura 15**).

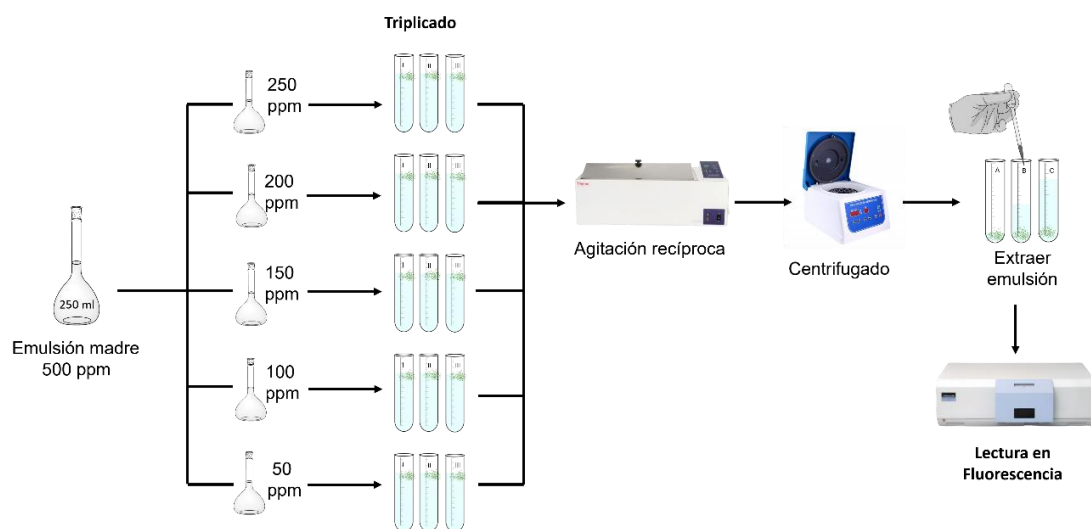


Figura 15. Metodología general para evaluar la capacidad de adsorción.

El proceso de adsorción se llevó a cabo utilizando un baño agitador para promover la interacción durante 40 minutos, a 130 rpm y con una temperatura constante de 30 °C. Tras el establecimiento del equilibrio de adsorción (40 minutos), las fases líquido-sólido se separaron por centrifugación a una velocidad

de 2400 rpm durante 4 minutos. Se tomó el sobrenadante de la emulsión para el análisis por fluorescencia molecular, la capacidad de adsorción de los materiales (q_e , mg/g) en el estado del equilibrio se calculó como sigue:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_r) * V}{m}$$

Donde C_0 (mg/L) es la concentración inicial del diésel, C_r (mg/L) es la concentración residual en equilibrio (mg/L), V es el volumen de solución (L) y m es la masa del adsorbente (g). Tras los ensayos, los resultados experimentales fueron analizados y ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

4.6.3. Ciclos adsorción/desorción

Los ciclos de adsorción/desorción se realizaron empleando una emulsión agua-diésel de 250 mg/L y una dosis de 0.5 g/L del adsorbente. Se tomó un volumen de 10 ml de la emulsión y se añadió en un tubo de ensayo que contenía 5 mg del adsorbente, esto se realizó por triplicado. El proceso de adsorción se llevó a cabo utilizando el baño agitador por 40 minutos bajo las condiciones de los ensayos anteriormente descritos. Tras el establecimiento del equilibrio de adsorción, las fases líquido-sólido se separaron por centrifugación a 2400 rpm por 4 min y las muestras se leyeron por fluorescencia molecular, después los tubos con adsorbente fueron secados en una estufa a 120°C por 15 min. para eliminar trazas de agua y enfriados a temperatura ambiente.

Posteriormente, se añadieron 6 ml de hexano en cada tubo, para promover la desorción, y fueron llevados a un baño ultrasónico durante 30 segundos. Tras el proceso de desorción asistida por cavitación, el adsorbente disperso en el solvente se separó por centrifugación (2400 rpm x 4 min.) y el hexano sobrenadante se llevó al análisis por fluorescencia molecular para cuantificar la concentración del diésel desorbido. Una vez más, los tubos con adsorbente fueron llevados a la estufa y calentados a 120°C por 10 minutos para eliminar el hexano residual hasta su enfriamiento a temperatura ambiente, finalmente, se llevó a cabo otro ciclo adsorción/ desorción empleando el mismo adsorbente en los tubos, en total se realizaron cuatro de estos ciclos, en la **Figura 16** se resumen las etapas de la metodología descrita.

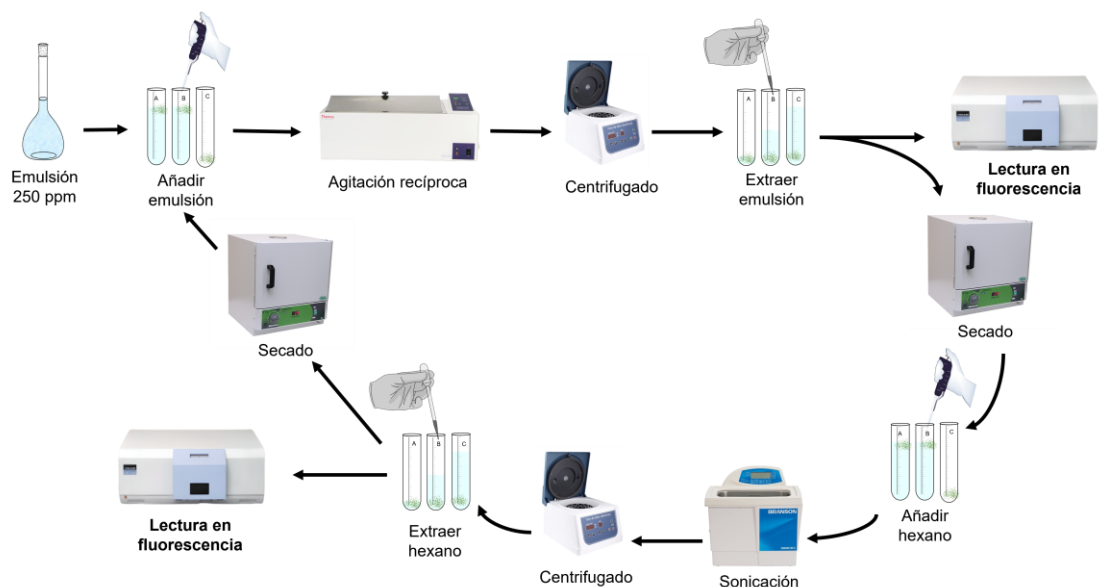


Figura 16. Metodología general de lo ciclo de adsorción/desorción.

4.7. Disposición de residuos

Los residuos generados en el laboratorio (**Tabla 2**) fueron dispuestos de acuerdo con el Departamento de Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Tabla 2. Clasificación para la disposición de residuos

Residuo	Clasificación	Disposición
Etanol	Solventes orgánicos no halogenados	Colector D
Acetona	Solventes orgánicos no halogenados	Colector D
Hexano	Solventes orgánicos no halogenados	Colector D
Ácido acético	Ácido orgánico	Colector A

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Aminólisis del PET

El PET fue despolimerizado por medio de una aminólisis (**Figura 17**) bajo condiciones de ultrasonido, aunque la aminólisis se ha realizado con diversas aminas como bencilamina, etilendiamina, hexametilendiamina o piperidina (35), el uso de la hidrazina se justifica debido a su costo accesible y mayor reactividad con respecto a las aminas anteriores, lo que permite que la región amorfa del PET sufra una degradación más rápida (36).

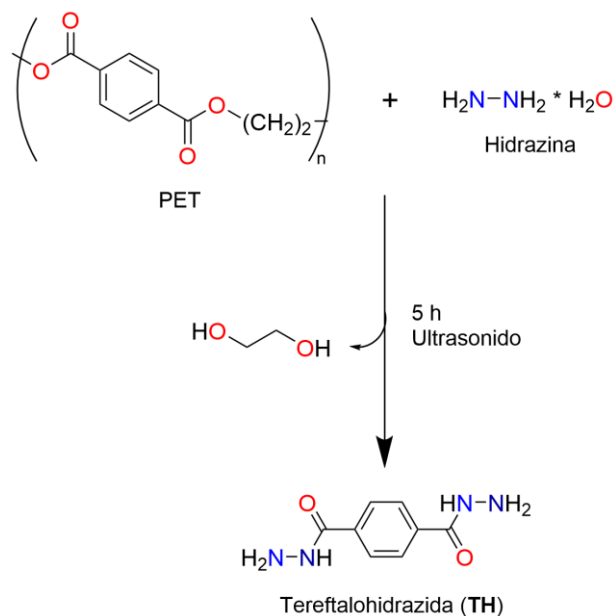


Figura 17. Reacción general de la despolimerización del PET vía aminólisis

Así mismo, la despolimerización ultrasónica favorece una dispersión eficiente del PET en la solución de la hidrazina (37) mediante la creación de microburbujas en la superficie del polímero debido a la cavitación, generando una mejor colisión de la amina con el PET y promoviendo un aumento en la velocidad de reacción. El producto de esta reacción (**TH**) fue un sólido blanco-amarillento parcialmente soluble en etanol que obtuvo un rendimiento de reacción del 95%, demostrando que el reciclaje químico del PET con el uso de la hidrazina es viable debido a la generación de un producto de elevada pureza y de fácil aislamiento.

5.1.1 Caracterización estructural de la tereftalohidrazida (**TH**)

Se realizó un análisis comparativo por espectroscopía vibracional FT-IR del PET y el precursor (**TH**), para confirmar de forma preliminar la correcta formación de este último, en la **Figura 18** se comparan los espectros de ambos compuestos. En el espectro del PET se encuentran 3 bandas características del polímero, en 1713 cm^{-1} se presenta la banda de absorción correspondiente al C=O del grupo carbonilo, a 1242 cm^{-1} y 1095 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento del grupo éster aromático C-C-O y O-C-C respectivamente. Por lo tanto, para evidenciar la formación de la **TH** se debe observar la desaparición de las bandas de absorción del éster y la aparición de las bandas del -NH y -NH₂. En el espectro de la **TH** a 3312 cm^{-1} aparece la banda que corresponde al estiramiento -NH₂ descrito para las aminas secundarias, por otra parte, la señal del carbonilo C=O se encuentra desplazada con respecto a su posición original hacia el infrarrojo

lejano (1615 cm^{-1}), esto debido al efecto inductivo generado por la electronegatividad del -NH . Por último, se observa en 1530 cm^{-1} la banda de absorción correspondiente al estiramiento -NH de una amina secundaria.

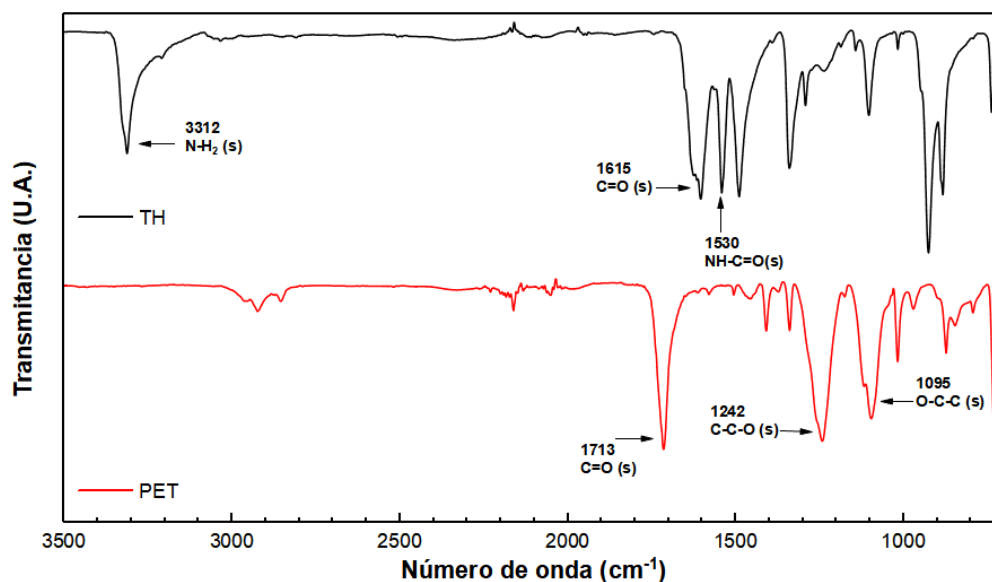


Figura 18. Espectro de infrarrojo de TH (superior) y PET (inferior).

La información espectral obtenida por el FT-IR se corroboró mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C . El análisis del espectro de RMN- ^1H (Figura 19) de la TH muestra la aparición de las 3 señales esperadas para este compuesto, en la región de alta frecuencia a 9.87 ppm se observa una señal simple asignada al protón de la amida secundaria, a su vez, el singlete a 4.54 ppm asignado a los protones de la amina secundaria confirman la aminólisis del monómero del PET. Por último, el singlete en 7.87 ppm corresponde a los protones del anillo aromático, la ausencia de las señales asociadas a los protones $\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, -O-CH_2 , reportadas en un rango de $3\text{-}5\text{ ppm}$ para el PET (38), nos indica que el producto obtenido presenta un elevado grado de pureza.

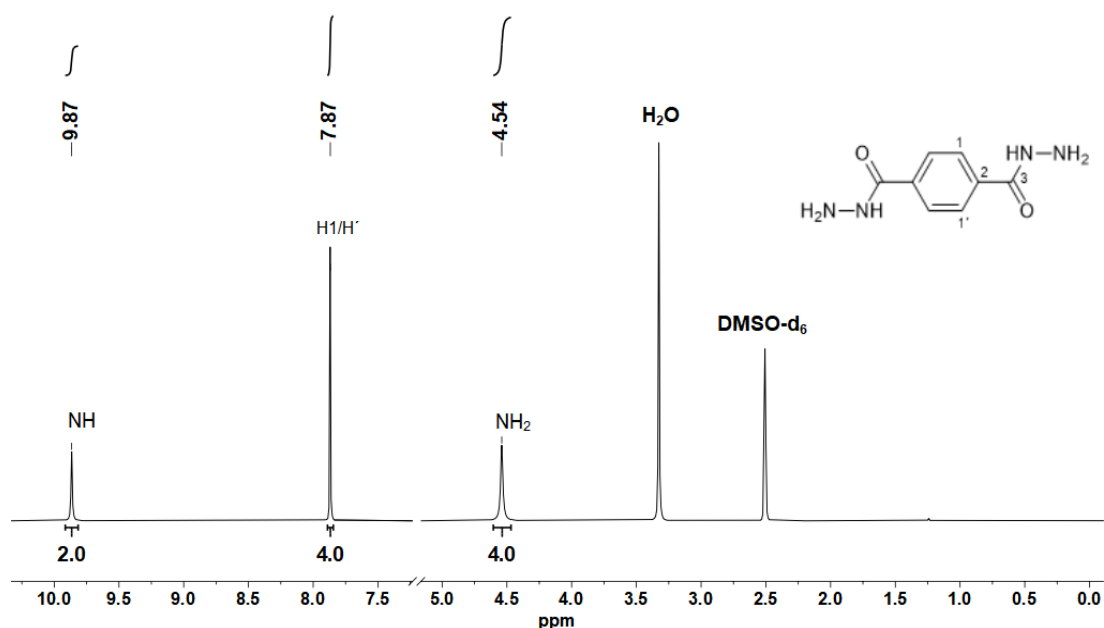


Figura 19. Espectro de RMN ^1H de la tereftalohidrazida (TH) en DMSO-d_6 .

Asimismo, el espectro de RMN- C^{13} (**Figura 20**) de la TH muestra la presencia de un total de 3 señales correspondientes a carbonos equivalentes, lo cual evidencia la simetría de la molécula. En la región de alta frecuencia se encuentra la señal del grupo carbonilo de la amida a 165.12 ppm, el carbono terciario (C-2) del anillo aromático está asignado a la señal en 135.48 ppm. Finalmente, la señal restante en 126.92 ppm corresponde a los carbonos restantes (C-1/C-1') que constituyen el anillo aromático, tal como en el espectro de RMN- ^1H no se observan otras señales que muestren la presencia de PET residual.

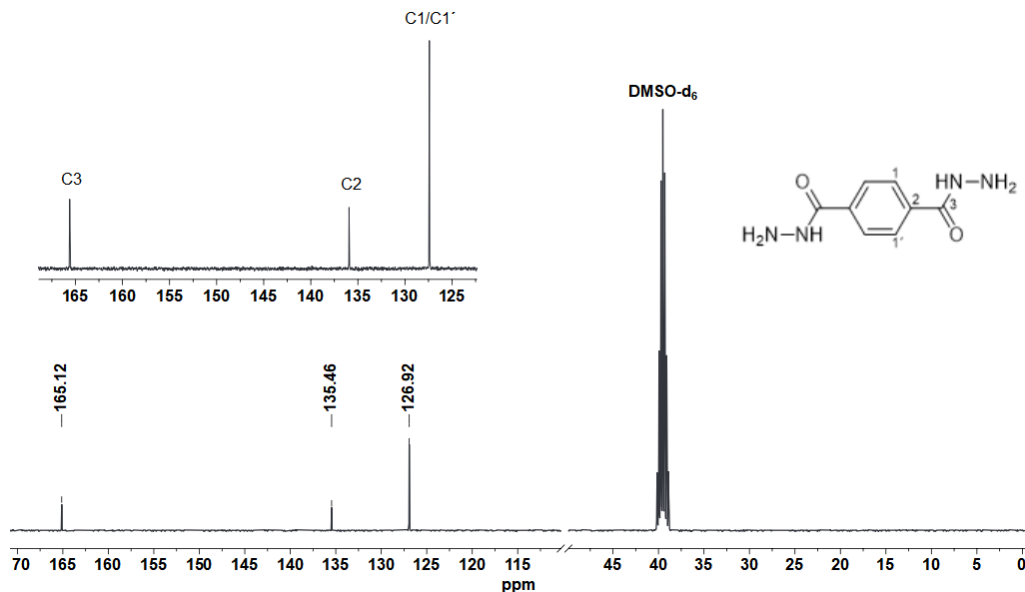


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C de la tereftalohidrazida (TH) en DMSO-d_6 .

El espectro de fragmentación obtenido por espectrometría de masas (MS) de análisis directo en tiempo real (DART) mostró una relación masa/carga (m/z) del ion molecular tal y como se muestra en la **Figura 21**. La masa molecular teórica de la TH ionizada $[(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2+\text{H})^+]$ es de 195.0883 u.m.a., mientras que la relación masa/carga (m/z) del ion molecular que se obtuvo fue de 195.0870 u.m.a, terminando de confirmar que el precursor sintetizado se obtuvo con éxito

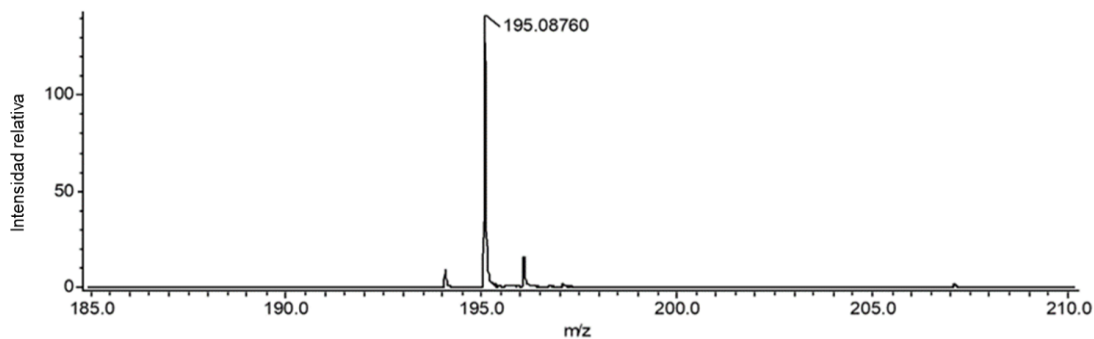


Figura 21. Espectro de masas DART-MS en modo positivo de la tereftalohidrazida (TH).

5.2 Síntesis de los ligantes orgánicos

Se llevó a cabo la síntesis para producir ambos ligantes simétricos (bis-acilhidrazonas), al realizar una condensación de Schiff entre la tereftalohidrazida con benzaldehído y el ácido 4-formilbenzoico respectivamente. Las hidrazonas resultantes son de color blanco mate, parcialmente solubles en acetona y DMSO, además sus rendimientos cuantitativos de reacción fueron satisfactorios, siendo estos de 95% para **LA** y 90% para **LB**. Esta clase de ligantes son conocidos por su versatilidad en la formación de complejos metálicos, igualmente su ruta de síntesis se destaca por tener rendimientos de reacción elevados, una alta pureza en el producto final y su elevada economía atómica (39). En la **Figura 22** se resume la reacción empleada para la obtención de las bis-acilhidrazonas.

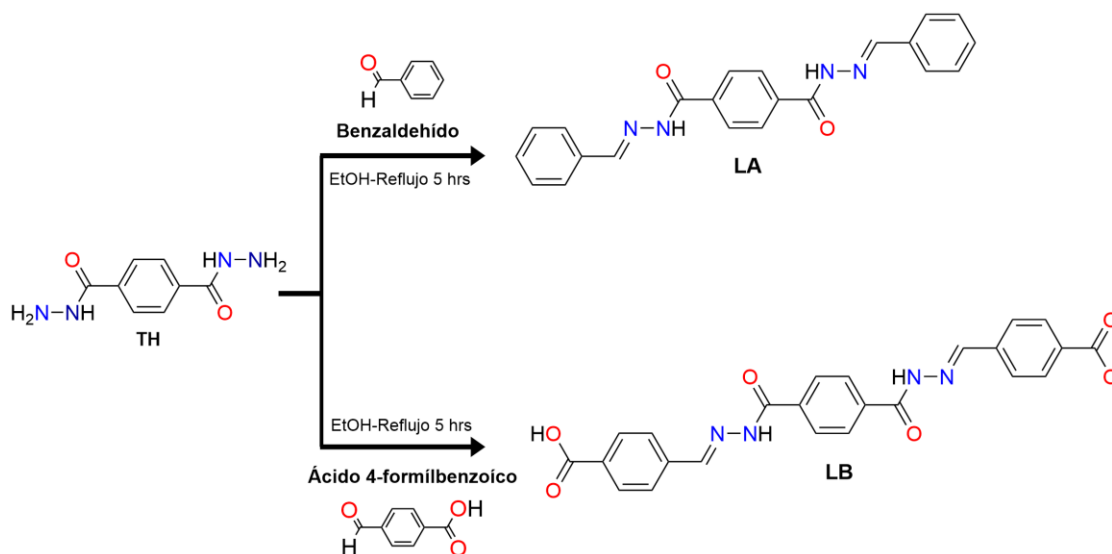


Figura 22. Esquema general para la síntesis orgánica de las bis-acilhidrazonas.

5.3 Caracterización estructural de los ligantes orgánicos

5.3.1 Espectroscopía vibracional (IR)

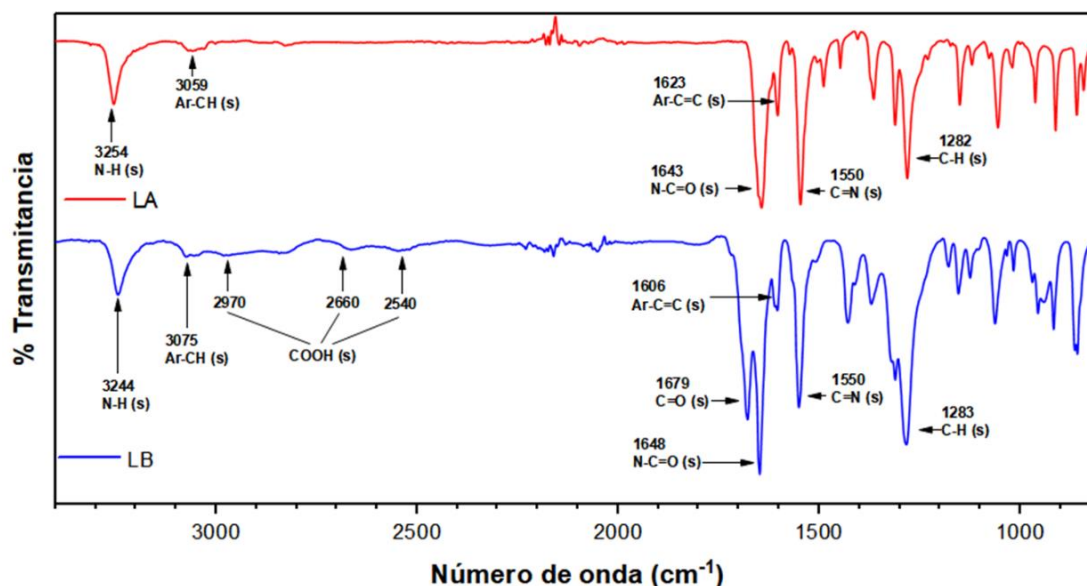


Figura 23. Espectros de infrarrojo de LA (superior) y LB (inferior).

Las hidrazonas obtenidas se analizaron primero por espectroscopía FT-IR para confirmar la presencia de los grupos funcionales esperados en cada caso, en la **Figura 23** se muestran ambos espectros IR con su respectiva asignación de bandas. Como resultado de la reacción de condensación se esperaba, en ambos casos, un desplazamiento de las bandas asociadas a la fracción amida con respecto a los valores numéricos reportados en el precursor **TH**, la aparición de las bandas correspondientes al grupo imino, así como las señales características del grupo ácido carboxílico para **LB**.

Para el ligante **LA**, en 3254 cm^{-1} se muestra la banda correspondiente al estiramiento -NH de la amida, el desplazamiento hacia un menor número de onda con respecto al valor inicial (3312 cm^{-1}) se debe al efecto mesomérico propiciado por la redistribución de electrones a través de un sistema conjugado, mientras que en 1643 cm^{-1} se muestra la banda de estiramiento C=O del grupo amida, en donde el desplazamiento ocurre hacia números de onda mayores con respecto al valor inicial (1615 cm^{-1}) por la disminución del efecto inductor a causa del cambio en la distribución electrónica del enlace -NH. Por último, se observa una banda de absorción a 1550 cm^{-1} correspondiente a un estiramiento de C=N (grupo imino), quedando en evidencia que se generaron los grupos funcionales esperados para este ligante.

Para el ligante **LB** ocurrieron los efectos anteriores, en 3244 cm^{-1} se muestra la banda correspondiente al estiramiento -NH de la amida desplazada hacia números de onda menores por el efecto mesomérico, mientras que sobre 1648 cm^{-1} se muestra la banda de estiramiento C=O del grupo amida con un desplazamiento hacia números de onda mayores por la disminución del efecto inductor provocado por el enlace -NH. También, se observa una banda de absorción a 1550 cm^{-1} correspondiente a un estiramiento C=N del grupo imino. Adicionalmente, se observa en 1679 cm^{-1} la señal correspondiente al C=O de ácido carboxílico, junto con las señales complementarias en $2970, 2660$ y 2540 cm^{-1} de los estiramientos -COOH.

5.3.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C se corroboró la información obtenida por FT-IR para ambos ligantes. Dada la simetría de la molécula **LA**, en el análisis del espectro de RMN ^1H (**Figura 24**) se muestran las 5 señales esperadas, la integración de estas proporciona el número total de protones del ligante (18 H). En la región de baja frecuencia a 11.98 ppm se observa una señal simple asignada al protón -NH de la fracción amida, mientras que el singulete en 8.49 ppm corresponde al protón de la imina (H-4), estos desplazamientos químicos son similares a los reportados en otras hidrazonas (40). Además, las señales en 7.76 ppm (H-6/H-6') y 7.47 ppm (H-7,H-7',H-8) correspondientes al benceno terminal de la estructura, confirman la correcta formación de **LA** mediante la reacción de condensación.

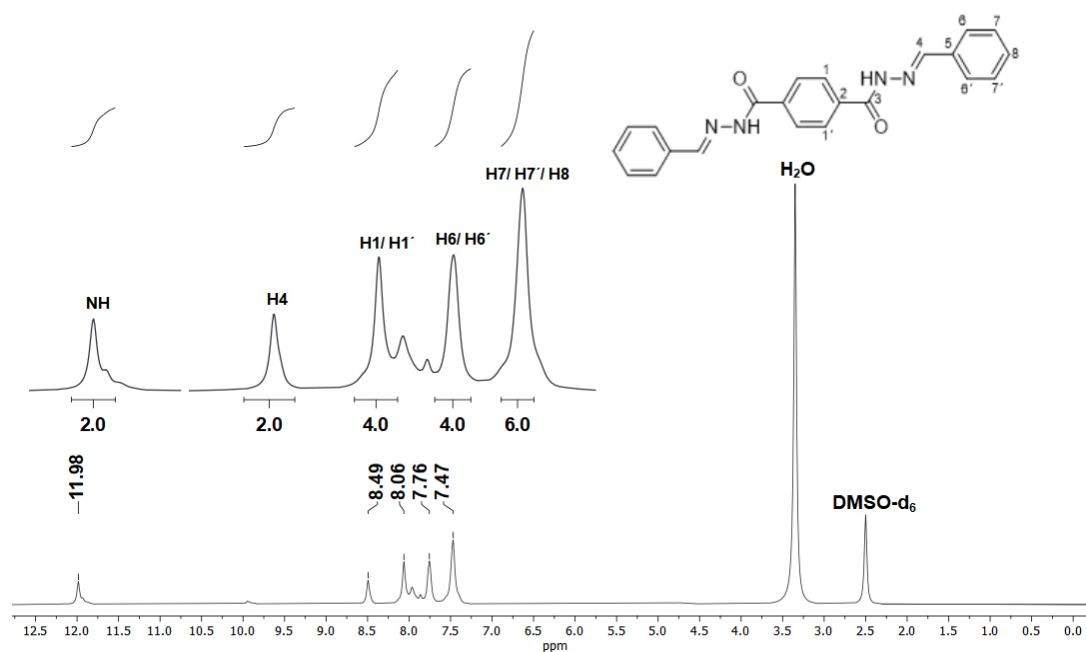


Figura 24. Espectro de RMN ^1H de **LA** en DMSO-d_6

En el espectro de RMN- C^{13} de **LA** (**Figura 25**) se muestra la presencia de un total de 6 señales correspondientes a carbonos equivalentes. En la región de alta frecuencia se encuentra la señal del grupo carbonilo (C-3) de la fracción amida a 166.88 ppm. Corroborando la presencia de la imina (C-4) se observa la señal en 157.68 ppm, mientras que las señales restantes 146.85, 129.54, 127.61 y 126.91 ppm corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos.

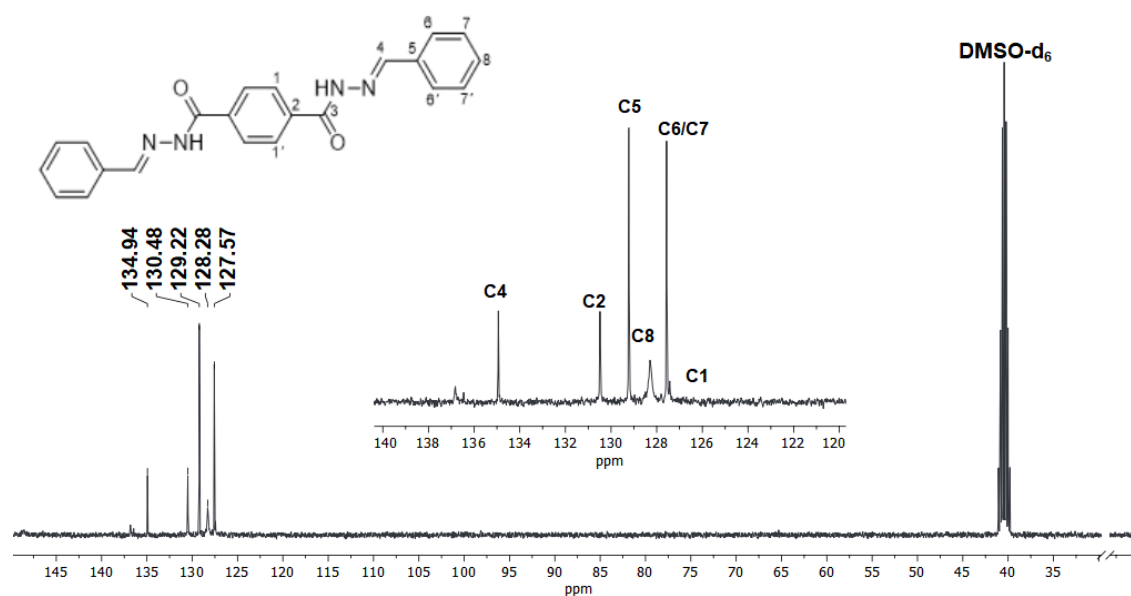


Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C de **LA** en DMSO- d_6

Por otra parte, en el análisis del espectro de RMN 1H para la molécula **LB** (**Figura 26**), hacia la región de alta frecuencia, se encuentra el -NH de la fracción amida a 12.14 ppm. El protón de la imina, que confirma una correcta condensación, se observa en 8.55 ppm (H-4), además tanto el desplazamiento químico del protón de la imina como del protón de la amida son similares a los valores presentados en **LA**.

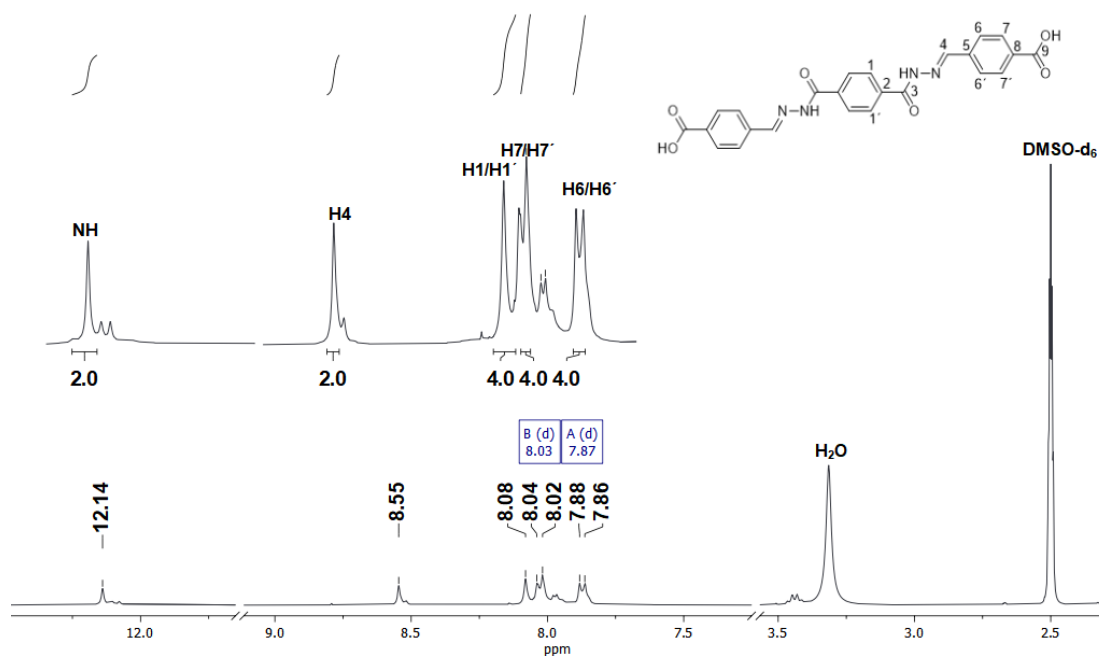


Figura 26. Espectro de RMN ^1H de **LB** en DMSO-d_6

El singulete 8.08 ppm (H-1,H-1') corresponde a los protones equivalentes del benceno central en el ligando, mientras que los dobletes en 8.03 ppm (H-7,H-7') y 7.87 ppm (H-6,H-6') pertenecen al benceno estructuralmente terminal. Finalmente, en el espectro de RMN- C^{13} de **LB** (**Figura 27**) se muestran 7 señales, en la zona de alta frecuencia se observa la señal del grupo carbonilo (C-9) a 172.02 ppm. Los carbonos de la fracción amida (C-3) e imina (C-4) de la hidrazona se encuentran en 166.88 y 147.08 ppm respectivamente, además a 138.22 ppm (C-2) está la señal de los carbonos ipso asignados al anillo aromático central y las señales restantes pertenecen a los carbonos equivalentes del anillo y otras secciones estructurales.

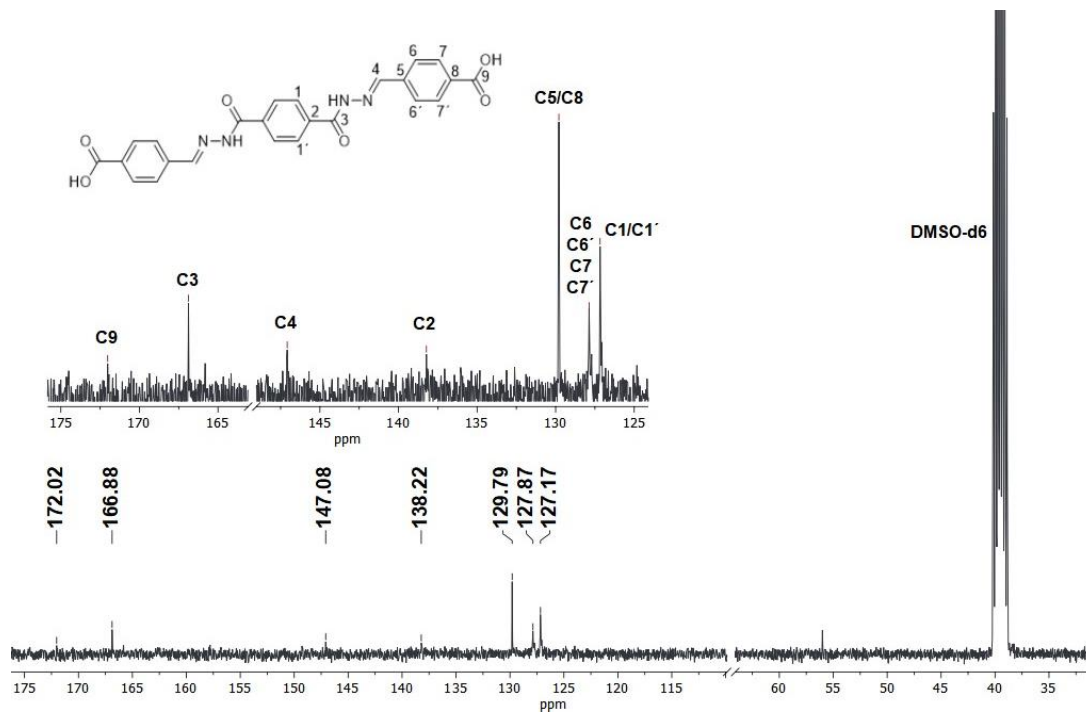


Figura 27. Espectro de RMN ¹³C de LB en DMSO-d₆

5.3.3 Espectrometría de masas de alta resolución (DART-HRMS)

El espectro de fragmentación obtenido por espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) por análisis directo en tiempo real (DART) mostró la relación masa/carga (m/z) del ion molecular en ambos compuestos, estos resultados se resumen en la **Tabla 3**. En el espectro de masas de **LA**, se tiene una masa molecular teórica ionizado $[(C_{22}H_{18}N_4O_2+H)^+]$ de 371.4119 u.m.a., mientras que la relación masa/carga (m/z) del ion molecular (**Figura 28**) obtenido fue de 371.1521 u.m.a, se observa una señal $m/z= 195$ corresponde al precursor **TH**, teniendo un patrón de fragmentación que concuerda con la fórmula sugerida (41), confirmando así que **LA** se obtuvo con éxito.

Tabla 3. Resultados de espectrometría de masas para los ligantes.

Compuesto	Fórmula molecular	Masa calculada (u.m.a.)	Masa obtenida (u.m.a)
LA	$C_{22}H_{18}N_4O_2$	371.4119	371.1521
LB	$C_{24}H_{18}N_4O_6$	462.4547	462.1382

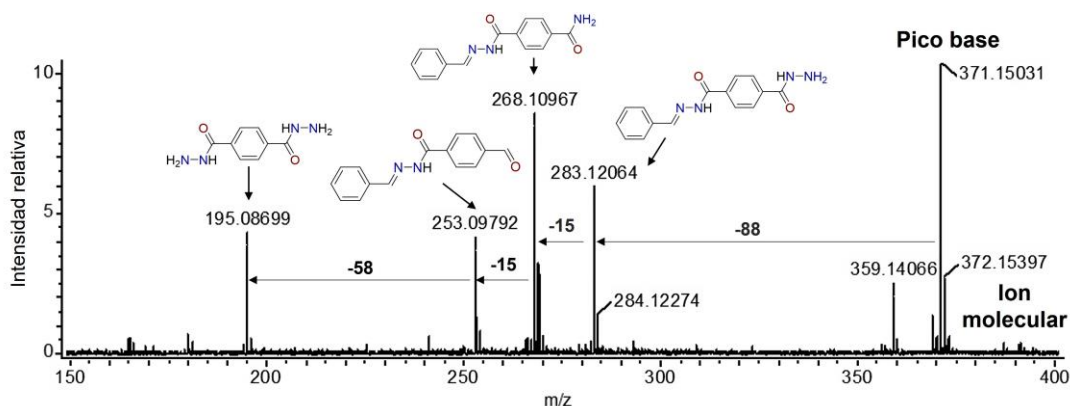


Figura 28. Espectro de masas DART-MS en modo positivo de **LA**.

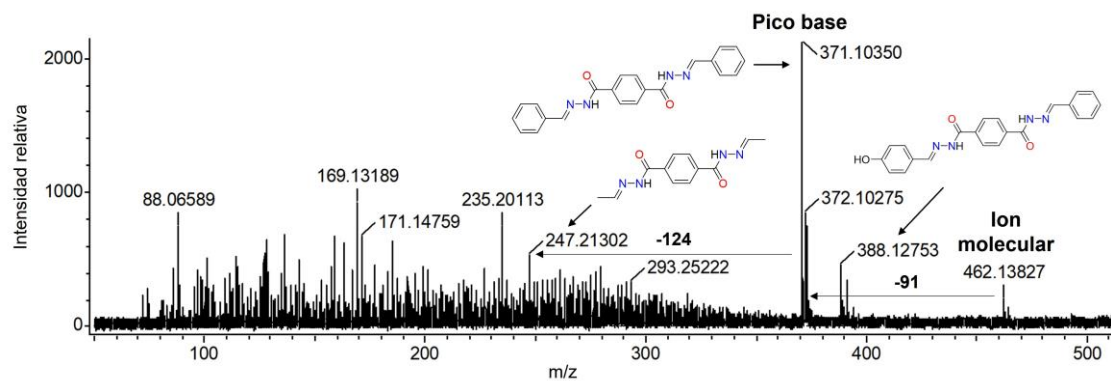


Figura 29. Espectro de masas DART-MS en modo positivo de **LB**

En cuanto al espectro de masas de **LB**, la masa molecular teórica del ligante ionizado $[(C_{24}H_{18}N_4O_6+4H)^+]$: es de 462.4547 u.m.a., mientras que la relación masa/carga (m/z) del ion molecular (**Figura 29**) obtenida fue de 462.1521 u.m.a. Además, se observa la señal $m/z = 371.1035$ del pico base, resultado de la descarboxilación de **LB** (42). Otro patrón de fragmentación muestra un pico en $m/z = 247.2130$ debido a la pérdida de los anillos aromáticos terminales, todo lo anterior confirma que **LB** se obtuvo con éxito.

5.3.4 Caracterización morfológica y textural

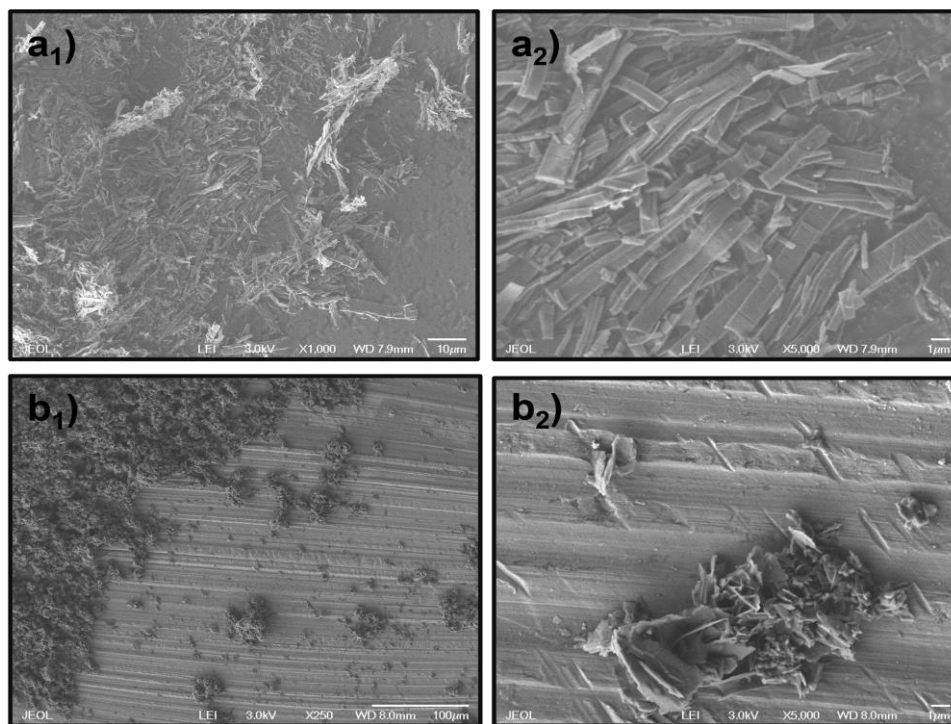


Figura 30. Morfología superficial SEM de a) ligando **LA** y b) ligando **LB**.

La caracterización morfológica de los ligantes se estudió utilizando microscopía electrónica de barrido (**SEM**). En las **Figuras 30-a1-2** se presenta la morfología encontrada en **LA**, en ambas micrograffías se observan estructuras planas en capas bien ordenadas y compactas sin un tamaño de partícula uniforme, la organización de estas formas ha sido reportada para otras hidrazonas y se explica por el autoensamblaje de apilamiento π - π de los anillos de arilo (43). A su vez, en la **Figura 30-b1** se muestra la morfología para **LB**, estando conformada por aglomeraciones sin orden aparente, sin embargo, en la ampliación de la **Figura 30-b2** se observa una morfología semicristalina en capas

irregulares con tamaño de partículas entre 150-500 nm. Las marcadas diferencias en las morfologías de los ligantes, permite concluir que la presencia del grupo carboxílico en el anillo aromático terminal de **LB** provocó una aparente reducción en el tamaño de sus partículas, así como la formación de una superficie con una gran cantidad de defectos morfológicos.

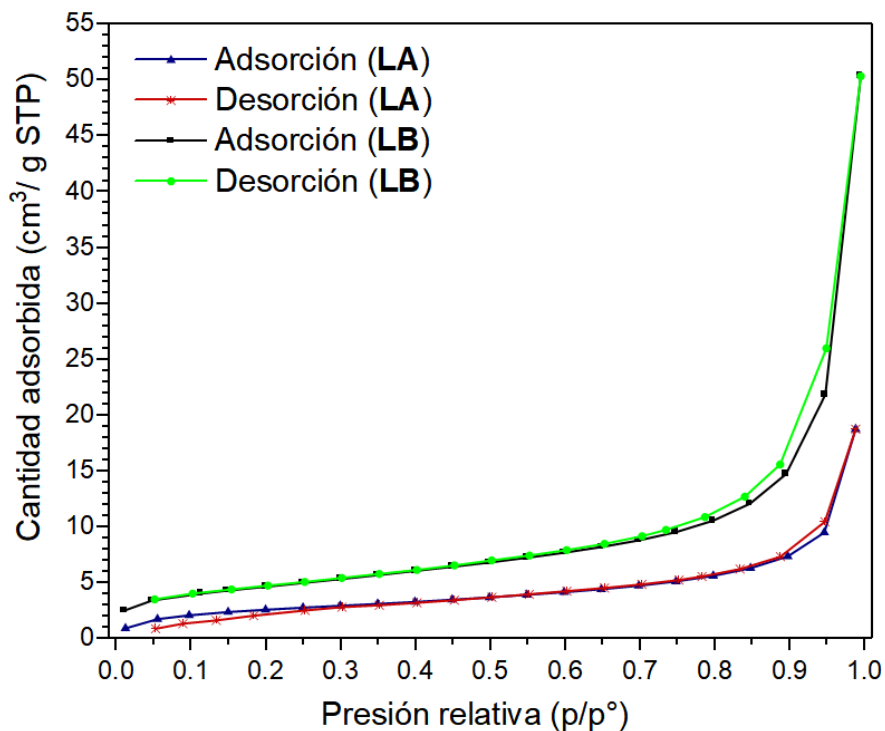


Figura 31. Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno para **LA** y **LB**.

Para evaluar tanto el valor numérico del área superficial como el volumen de poros en los ligantes, se implementó el método de fisisorción de nitrógeno. Los resultados obtenidos por medio de las isothermas (**Figura 31**) posibilitaron la caracterización de los tipos de poros presentes en los materiales analizados, ambos ligantes presentan una isoterma del tipo IV, lo cual sugiere una adsorción monocapa-multicapa, que es propia de sólidos mesoporosos con una distribución

estrecha de poro. Igualmente, estas isothermas presentan ciclos de histéresis del tipo H1, que se asocian con poros de forma tubular abiertos en ambos extremos (44). Al comparar las isothermas, se observa que el ligante **LB** presenta un aumento en el volumen de nitrógeno adsorbido por unidad de presión relativa con respecto al ligante **LA**.

En la **Tabla 4** se resumen las propiedades texturales, según la IUPAC por el tamaño de los poros a los materiales se les otorgó la clasificación de mesoporosos (2-50 nm), la información registrada tiene concordancia con lo observado en las isothermas. El ligante **LB** presenta un 127% más de área superficial, un 145% más de tamaño de poro y un 250% más de volumen de poro que **LA**, por lo que se concluye que la presencia de la unidad benzoato de **LB** produce una mejora en las propiedades texturales con respecto a su análogo.

Tabla 4. Propiedades texturales para ambos ligantes.

Parámetro				
Compuesto	Área superficial (BET)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm³/g)	Clasificación de poro
LA	9.73 m ² /g	11.94	0.029	Mesoporo
LB	16.83 m ² /g	17.53	0.074	Mesoporo

5.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA-DTA)

Empleando TGA se observa para ambos casos una curva termogravimétrica tipo III, esta representa la descomposición de la muestra en un proceso simple, por lo que permite definir los límites de estabilidad del compuesto, el termograma de TH se presenta en **Anexo 1**. En la curva TG de LA (**Figura 32**) se observa un cambio no significativo de peso hasta los 400°C, inicialmente se muestra una pérdida de masa sobre los 100°C que podría atribuirse a la eliminación del agua absorbida (45), posteriormente un proceso de pérdida del 1.4% hasta 275-300°C que está asociado a la presencia de reactivos precursores residuales en el ligante. Finalmente, entre 390-430°C se perdió el 83% de peso resultado de la descomposición del ligante, esto fue corroborado por el DTA con un pico exotérmico alrededor de 429 °C que indica la descomposición principal del compuesto en un solo paso de degradación

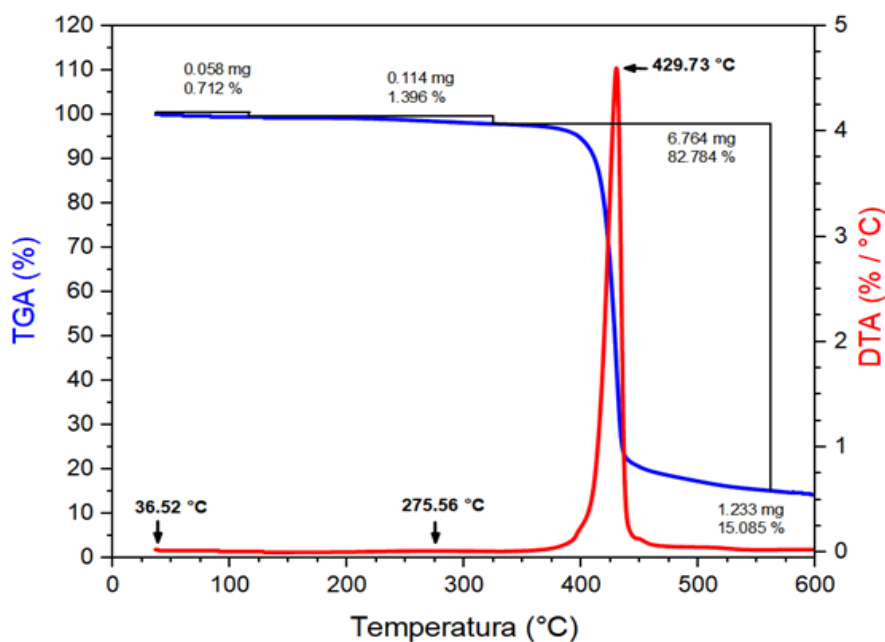


Figura 32. Curva TGA y termograma DTA de LA.

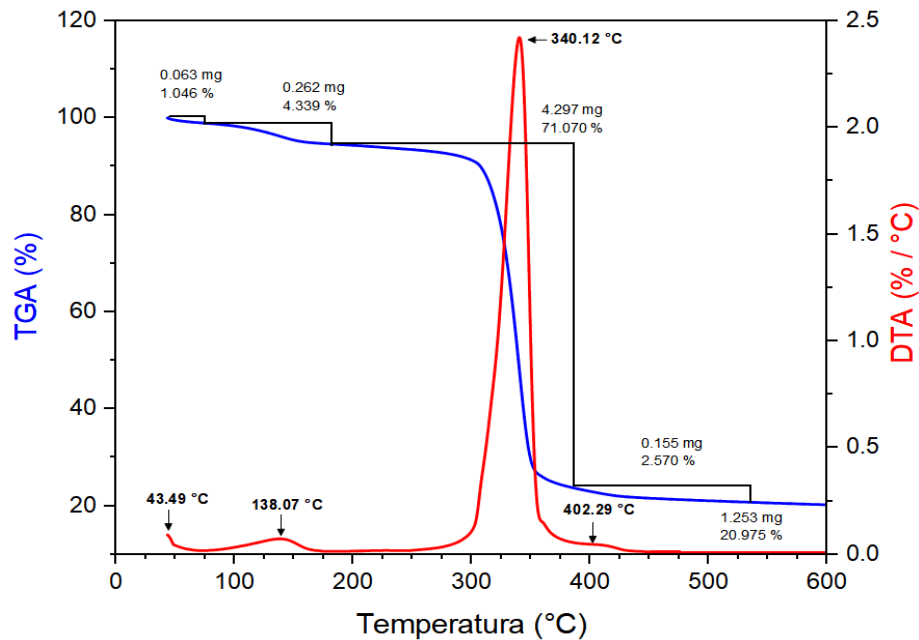


Figura 33. Curva TGA y termograma DTA de LB.

Estos resultados indican que **LA** presenta una elevada estabilidad térmica, además muestra una temperatura de descomposición similar a las reportadas para otras hidrazonas (46). No obstante, en la curva TG de **LB** (Figura. 33) se observa una variación significativa de peso antes de los 300°C, debajo de 100°C es la pérdida de masa atribuida a la eliminación del agua absorbida, mientras que entre 120-180°C, se exhibe una pérdida del 4.3% de la masa que se asoció a la descarboxilación del ligante (47), el pico exotérmico en 138°C mostrado en el DTA nos indica este proceso de descomposición menor. Finalmente, entre 280-380°C se perdió el 71% de peso resultado de una descomposición mayor del ligante, corroborado por el DTA con un pico exotérmico alrededor de 340 °C. Estos resultados sugieren que la presencia de la unidad benzoato en **LB** disminuye la resistencia térmica del material, provocando que **LB** sea menos estable que **LA**.

5.4 Síntesis de los polímeros de coordinación (PC-A,PC-B)

Los polímeros de coordinación se sintetizaron bajo condiciones solvotermal mediante la reacción de policoordinación entre los ligantes con el acetato de cobre, se consideraron varios factores en la elección del cobre como ion metálico como la baja toxicidad que presenta en agua (48), abundancia en la litosfera terrestre y sus diversas geometrías de coordinación (49). El compuesto A (**PC-A**) es de color verde claro y de textura grumosa, mientras que el compuesto B (**PC-B**) es de color verde oscuro y de textura quebradiza, estos son insolubles tanto en solventes polares como apolares. En la **Figura 34** se muestran ambos compuestos, la reacción de policoordinación presentó rendimientos cuantitativos que fueron aceptables, siendo estos de 93.6% para **PC-A** y 87.6% para **PC-B**.

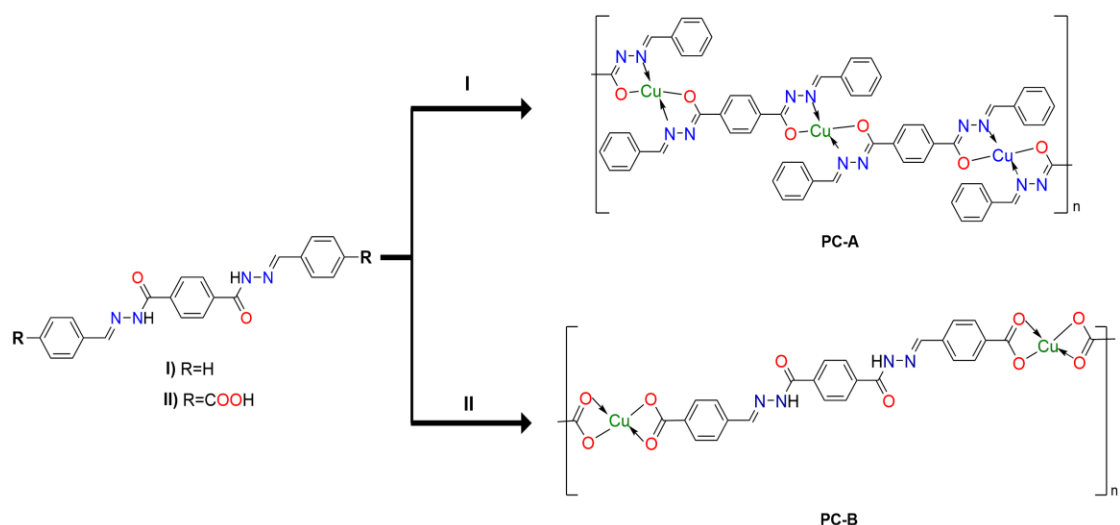


Figura 34. Esquema general para la obtención de los polímeros de coordinación.

5.4.1 Espectroscopía vibracional (IR)

Los polímeros de coordinación fueron analizados por espectroscopía FT-IR, realizando una comparación del espectro IR con el generado por su ligante precursor para identificar cambios en las vibraciones de los enlaces químicos que confirmasen la coordinación con el ion metálico. En **PC-A (Figura 35)** la banda de absorción correspondiente a la vibración -NH de la amina (3254 cm^{-1}) está ausente, además se la desaparición del enlace N-C=O de la amida (1643 cm^{-1}) para convertirse en el enlace N-C-O que aparece en 1604 cm^{-1} . Así mismo, aparece una nueva banda en 1373 cm^{-1} que corresponde al enlace C=N-N=C, lo cual sugiere que el protón NH en **LA** se pierde al ocurrir la desprotonación inducida por el cobre, evidenciando que el oxígeno enólico resultante y el nitrógeno azometino están involucrados en la coordinación (50).

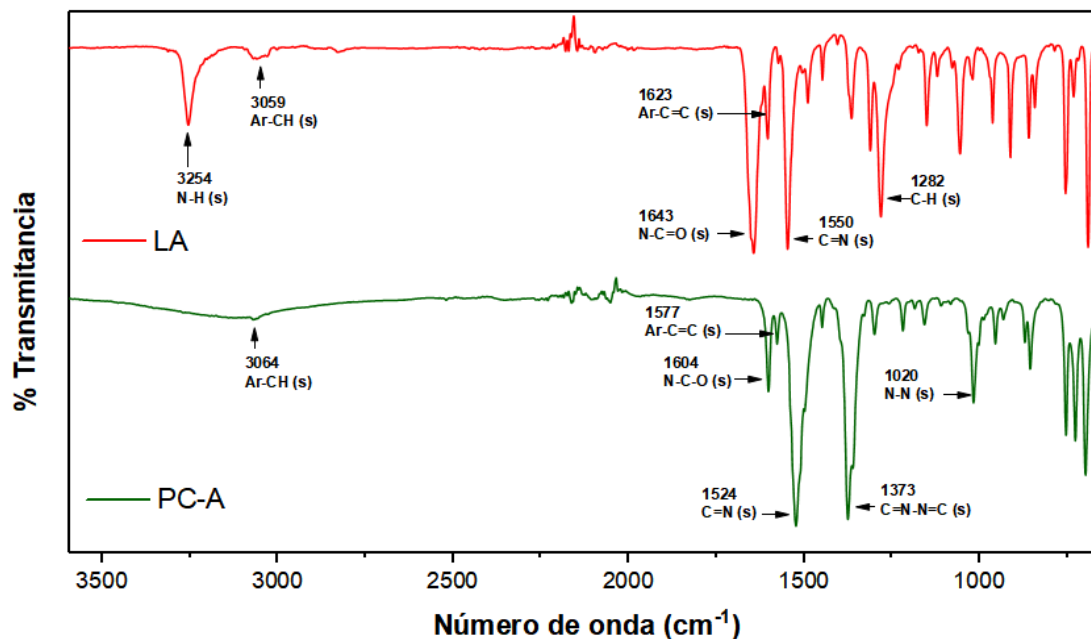


Figura 35. Espectros de infrarrojo de **LA** (superior) y **PC-A** (inferior).

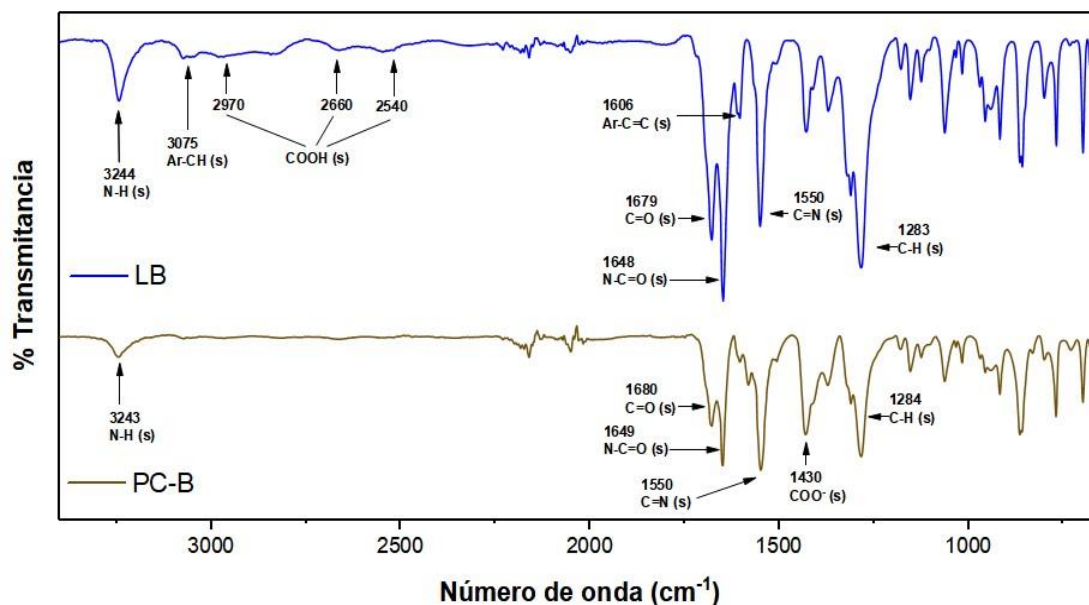


Figura 36. Espectros de infrarrojo de **LB** (superior) y **PC-B** (inferior).

En el espectro IR de **PC-B** (**Figura 36**) la banda de absorción correspondiente a la vibración -NH de la amina se mantiene mientras que existe una disminución en la intensidad observada en 1679 cm^{-1} , que corresponde a la señal del C=O de ácido carboxílico, además las señales complementarias entre $2970, 2660$ y 2540 cm^{-1} de los estiramientos -COOH han desaparecido. Las vibraciones de estiramiento simétricas de la amida y la imina en el polímero se observan casi a las mismas frecuencias que las del ligando libre, aunque con menor intensidad, lo que indica que no están participando en la coordinación. Por lo tanto, se deduce que la coordinación está ocurriendo mediante el grupo carbonilo de la unidad terminal benzoato, lo que cual se ve reflejado en un aumento en la intensidad de la banda correspondiente a la señal del COO^- en 1430 cm^{-1} , siendo el resultado de su interacción con el centro metálico.

5.4.2 Espectroscopía vibracional Raman

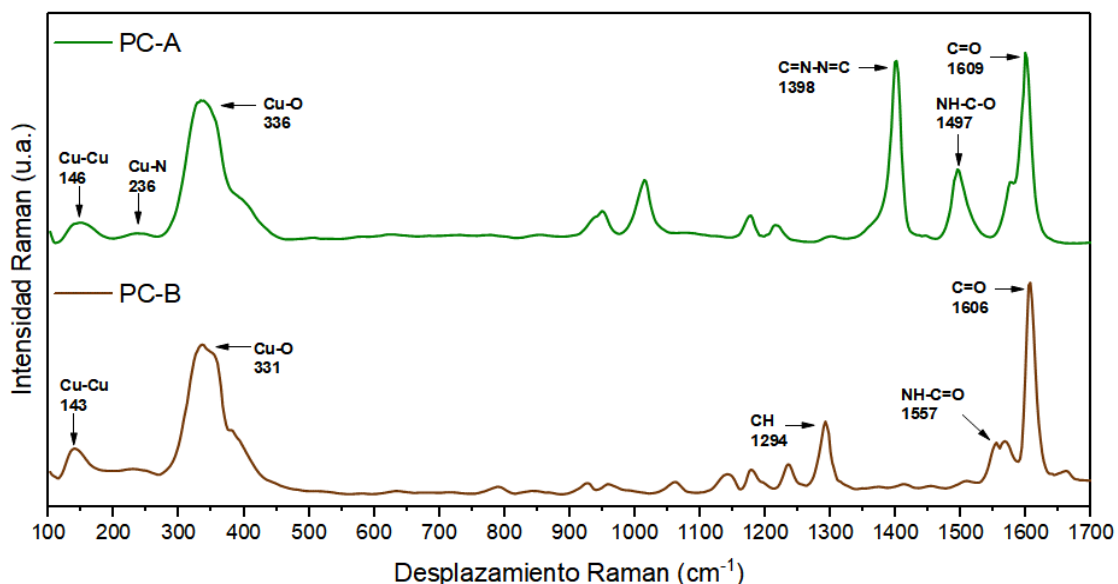


Figura 37. Espectros Raman comparados de los polímeros de coordinación.

Los espectros Raman para los polímeros de coordinación con sus respectivas asignaciones de banda se muestran en la **Figura 37**. Para ambos casos, sobre la región de 1200-1700 cm^{-1} se observan múltiples bandas asociadas con el carbonilo de la amida y los enlaces de la imina, además sobre 100-600 cm^{-1} se encuentran las señales reportadas para Cu-O y Cu-N (51,52). Para **PC-A** se encuentran señales relacionadas con las vibraciones Cu-O (336 cm^{-1}), Cu-N (236 cm^{-1}) y Cu-Cu (146 cm^{-1}), siendo consistente con la coordinación sugerida en IR. En el caso de **PC-B** se atribuyeron las vibraciones de estiramiento para el Cu-O (331 cm^{-1}) y Cu-Cu (143 cm^{-1}) que involucran átomos de oxígeno de puentes carboxilato, los enlaces Cu-O indican la formación exitosa de los polímeros de coordinación.

5.4.3 Espectroscopía de fotoelectrón de rayos x (XPS)

La espectroscopía XPS se utilizó para revelar la composición química superficial, así como para obtener información sobre los estados de oxidación de los átomos en los polímeros de coordinación, en la **Tabla 5** se comparan las concentraciones atómicas entre cada polímero con su respectivo ligante, para ambos casos es posible observar un cambio significativo en el entorno químico y se confirma la presencia de cobre atómico. En el espectro XPS (**Fig. 38-a**) de **PC-A** se observan todas las señales esperadas para este compuesto, el espectro de C1s (**Fig 38-b**) se deconvolucionó en dos contribuciones que están acorde con la composición estructural del ligante A (**Anexo 2**). Por otra parte, en la deconvolución de N 1s (**Fig 38-c**) se identificó un pico en 402.98 eV que se asignó al enlace C=N de la imina y otro pico característico a 398.58 eV que coincide con el enlace de coordinación N-Cu (53), lo cual es consistente con la información proporcionada por el espectro Raman para **PC-A**.

Tabla 5. Las concentraciones relativas en los materiales determinadas por XPS.

Concentración atómica				
Compuesto	C 1s	N 1s	O 1s	Cu 2p
LA	67.13	18.61	14.26	-
PC-A	55.70	13.60	17.80	12.80
LB	56.24	12.35	31.41	-
PC-B	28.47	4.88	26.82	39.82

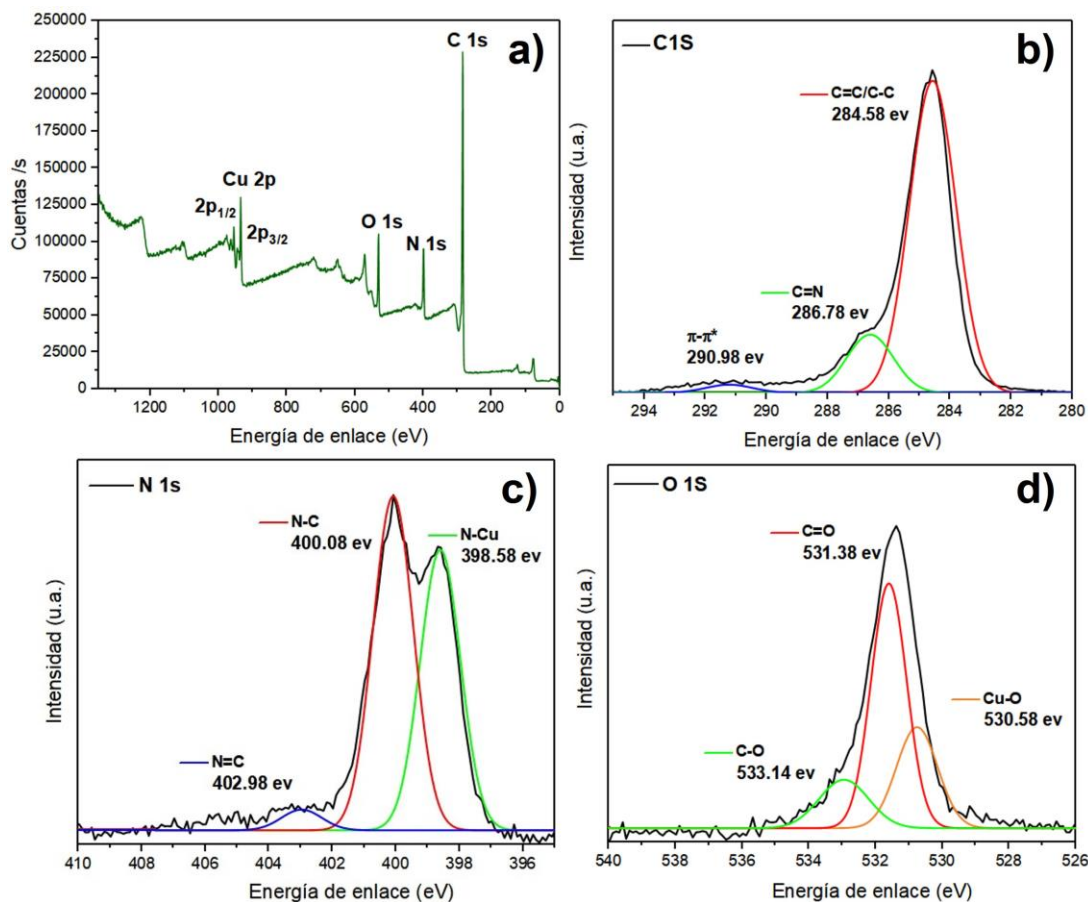


Figura 38. a) Espectro completo XPS de **PC-A**, b) C 1s, c) N 1s, d) O 1s.

Además, el espectro XPS de O 1s (Fig.31-d) se desenrevesó en tres contribuciones, siendo los enlaces C=O (531.38 eV) y C-O (533.14 eV) observados en **LA** (**Anexo 3**), mientras que la deconvolución en 530.58 eV se asignó al enlace Cu-O (54). Toda la información espectral obtenida evidencia que los enlaces C-O de fracción amida y N=C de la imina en **PC-A** están directamente implicados en la coordinación con el cobre. En la **Figura 39** se detectaron los picos característicos de Cu 2p_{3/2} (943.38 eV) y Cu 2p_{1/2} (953.88 eV) atribuidos al Cu²⁺ y confirmados por las señales satélites (Cu-O) en 940 y 960 eV (55).

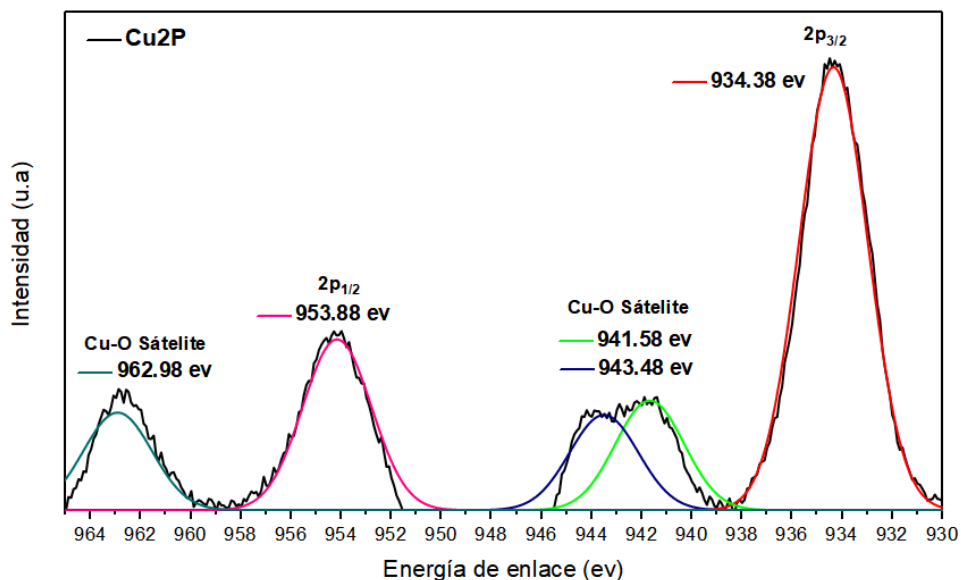


Figura 39. Ampliación del espectro XPS correspondiente al Cu 2p de **PC-A**.

Igualmente, para el espectro XPS (**Figura 40-a**) de **PC-B** se observan todas las señales esperadas para este compuesto, el espectro de C1s (**Figura 40-b**) se deconvolucionó en tres contribuciones, observándose en 287.18 eV el enlace O-C=O del carbonilo de la unidad benzoato, estando de igual manera acorde con lo obtenido en **LB** (**Anexo 4**). A diferencia de **PC-A**, en la deconvolución de N1s (**Figura 40-c**) no se identifica algún pico que corresponda al enlace N-Cu, mientras que para el espectro XPS de O1s (**Fig.40-d**) se observa una contribución en 530.12 eV asignada al enlace Cu-O. Concluyendo que la coordinación en **PC-B** ocurre únicamente por la unidad terminal benzoato. Finalmente, en la **Figura 41** se muestran los picos característicos de Cu 2p_{3/2} (934.38 eV) y Cu 2p_{1/2} (953.88 eV) atribuidos al Cu²⁺ y confirmados por las señales satélites (Cu-O) en 940 y 960 eV, todo lo anterior confirma la correcta formación de los polímeros de coordinación.

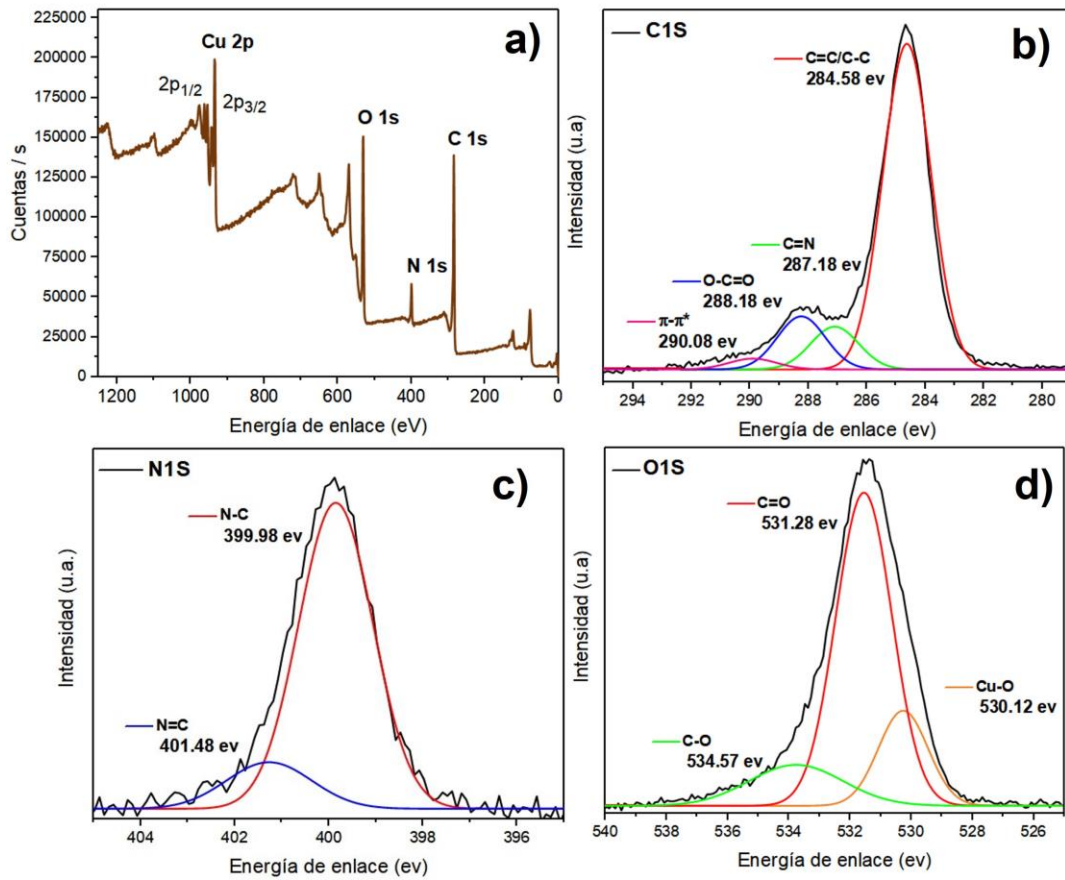


Figura 40. a) Espectro completo XPS de PC-B, b) C 1s, c) N 1s, d) O 1s.

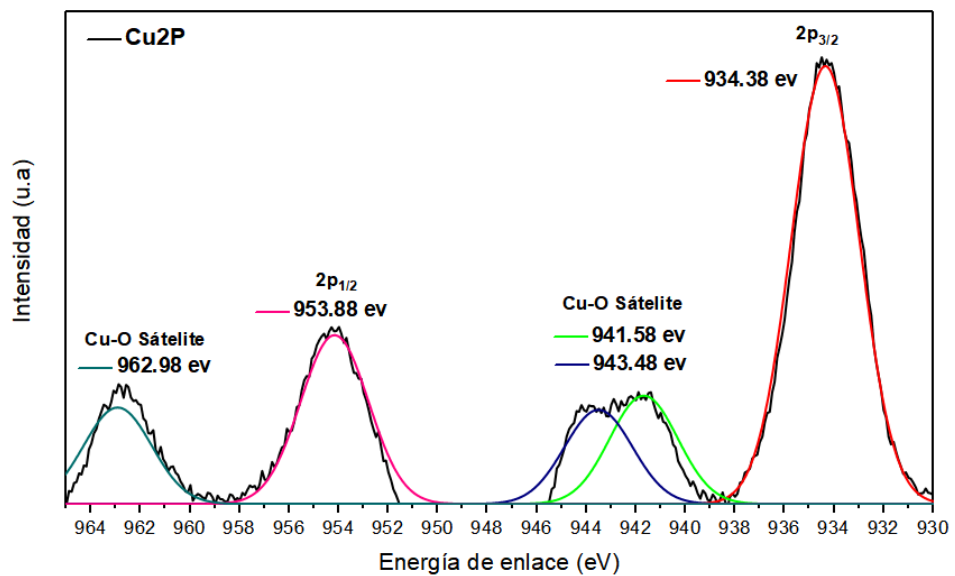


Figura 41. Ampliación del espectro XPS correspondiente al Cu 2p de PC-B.

5.4.4 Espectrometría de masas de alta resolución (DART-HRMS)

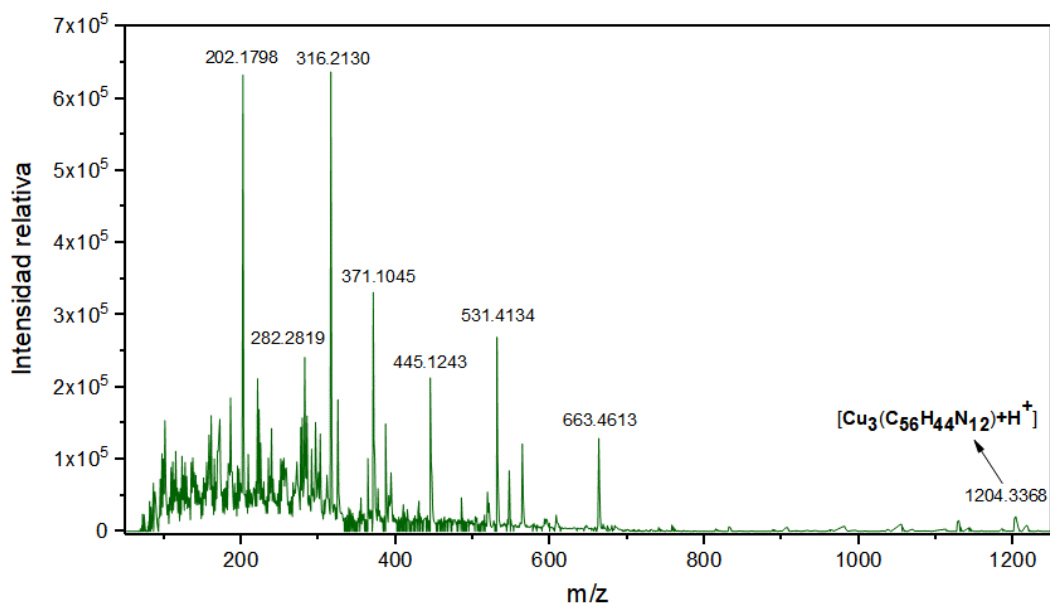


Figura 42. Espectro DART-MS del polímero de coordinación **PC-A**.

La caracterización de los polímeros de coordinación por espectrometría de masas, mediante la técnica DART (Análisis directo en tiempo real de ionización), permitió obtener sus masas moleculares. Para **PC-A** el ion molecular medido fue detectado en 1204.3368 m/z (**Figura 42**), además se pueden ver otros fragmentos múltiples en el espectro a masas más bajas, en 371.1041 m/z se observa el pico correspondiente a su precursor **LA**. Esta masa molecular sugiere que la reacción de coordinación genera cadenas extendidas entre la base de Schiff de acilhidrazona con los iones metálicos de Cu(II), basados en el ion molecular obtenido se sugirió [Cu₃(C₅₆H₄₄N₁₂)] como la formula molecular para esta macromolécula.

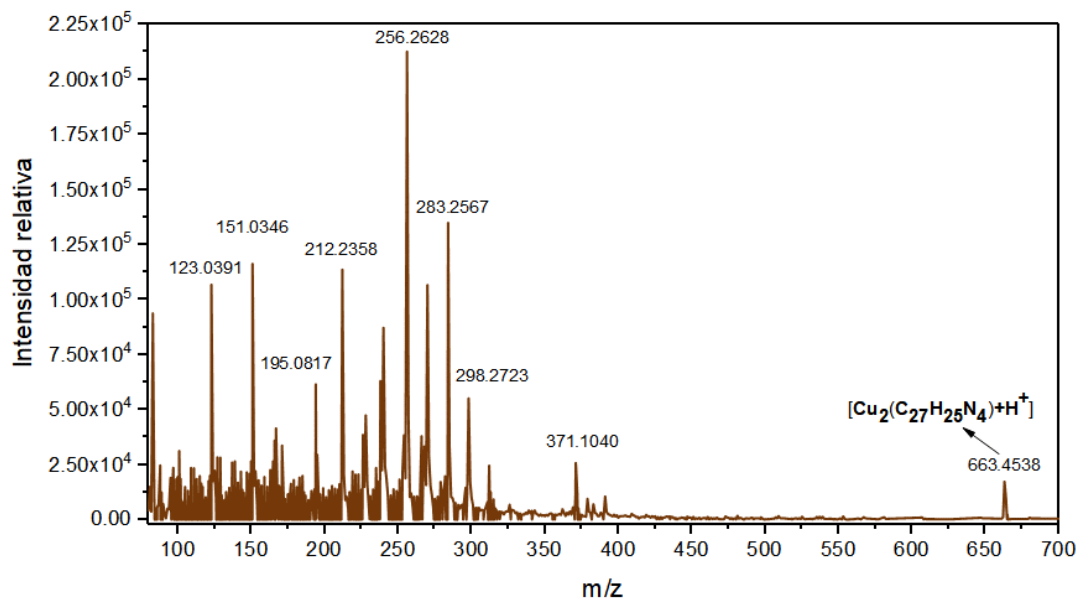


Figura 43. Espectro DART-MS del polímero coordinación **PC-B**.

Por otra parte, de acuerdo con la **Figura 43**, se identificó el ion molecular para **PC-B** en 663.4538 m/z, este valor resulta ser sorprendente ya que se esperaba una mayor masa molecular que su contraparte **PC-A**, por el peso molecular superior de **LB**, se sugirió la fórmula $[\text{Cu}_2(\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_4)]$ para este pico. Igualmente se puede observar un pico en 371.1040 m/z asociado a la masa de **LA**, todo lo anterior sugiere que ha ocurrido una descarboxilación térmica para esta macromolécula por lo que no se detectó la masa molecular máxima por las condiciones de ionización. Se ha reportado que el cobre puede facilitar la descarboxilación de ácidos carboxílicos aromáticos, bajo condiciones térmicas no tan severas, especialmente en sistemas de complejos organometálicos con el grupo de ácido carboxílico en la posición meta y para, por el efecto de las interacciones electrostáticas entre el sustituyente y los centros de cobre (56), esto explicaría porque no se logró observar una masa superior que en **PC-A**.

5.4.5 Caracterización morfológica y textural.

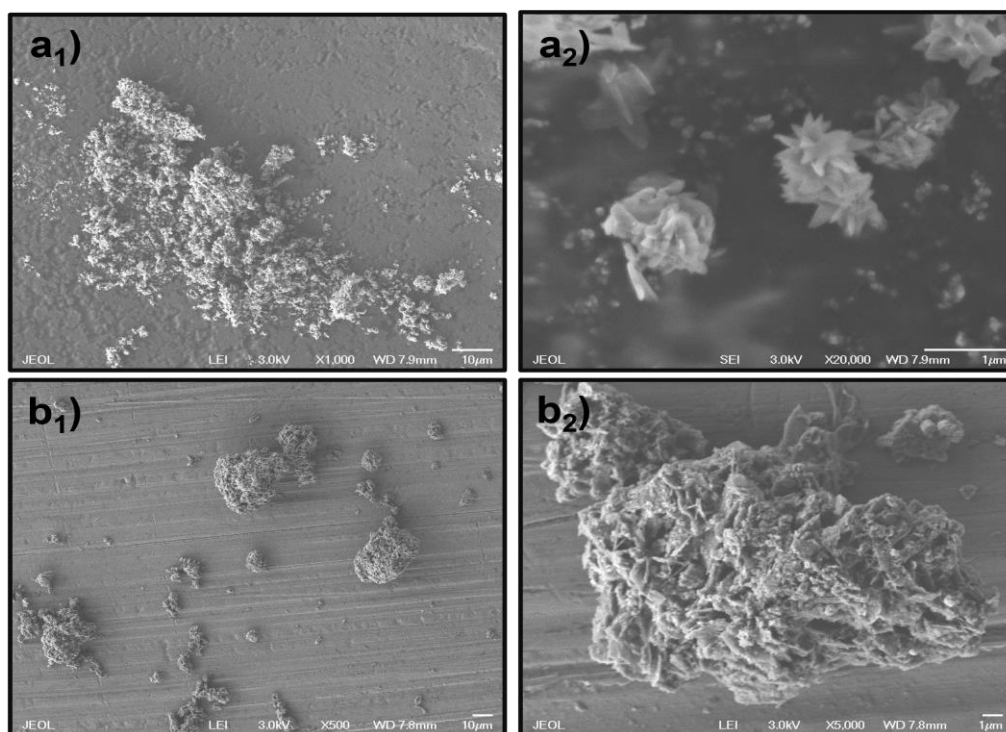


Figura 44. Morfología superficial SEM de a) **PC-A** y b) **PC-B**.

Las micrografías obtenidas para ambas macromoléculas se presentan en la **Figura 44**, se observan cambios morfológicos significativos entre **PC-A** y **PC-B** con respecto a sus precursores, esto resultado de la policoordinación de ion metálico Cu (II) con los sitios donantes en el ligando (57). En la micrografía de **PC-A** (**Fig. 44 a1-a2**) se revela que se generaron morfologías del tipo microflor compuestas por microláminas (menores a 1 μm), este tipo de formaciones se suelen presentar en algunos compuestos de coordinación de cobre (58), en general se observa un tamaño de partícula menor que en **LA**.

Por otra parte, en la **Figura 44-b₁** se muestra la micrografía de **PC-B**, en esta se presentan agregados de subpartículas de menor tamaño con la misma morfología irregular, en la ampliación presentada por la **Figura 44-b₂** se observa con mayor claridad la formación de plaquetas no uniformes y dispersas con dimensiones laterales variadas (menores a 0.5 μm). Estos resultados sugieren que las condiciones solvotérmicas son efectivas para que ocurra la formación de estas macromoléculas en tiempos relativamente cortos y promueve la formación de morfologías nanoestructuradas por el autoensamblaje del ión Cu(II) y los respectivos ligantes (59).

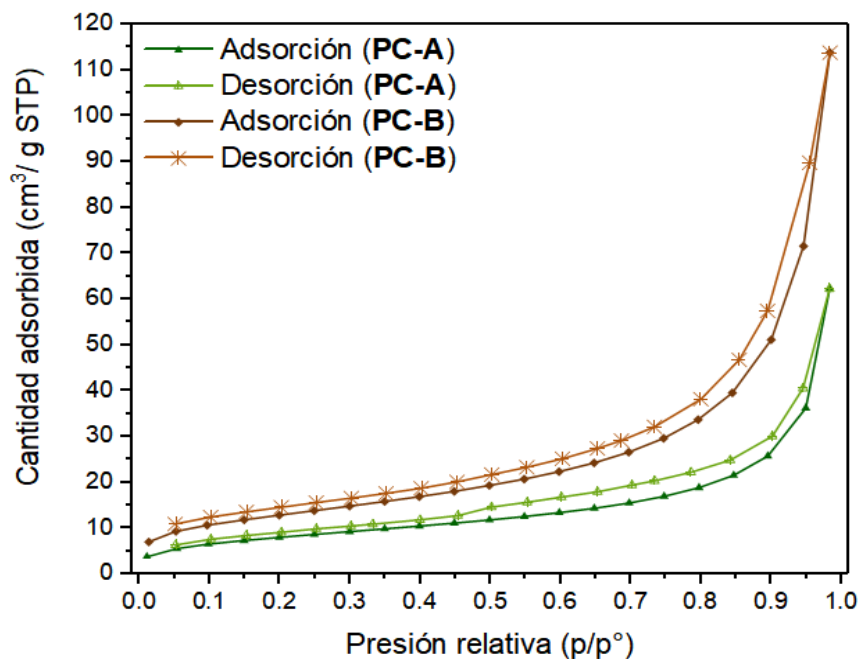


Figura 45. Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno para PC-A y PC-B.

Igualmente, se realizaron experimentos de adsorción de N_2 para obtener la información sobre la porosidad de este material (**Figura 45**). En la gráfica se obtuvieron para ambos materiales isotermas del tipo IV, además se observan

ciclos de histéresis clase III, esto según la clasificación de la IUPAC, lo cual es consistente con lo esperado para sólidos mesoporosos. En la **Tabla 6** se resumen las propiedades texturales, se encontró que las áreas superficiales de **PC-A** y **PC-B** fueron de 29.77 y 47.03 m²/g, respectivamente. Este es un factor crítico para el rendimiento en la adsorción, ya que a mayor superficie específica se proporcionan más sitios activos para la interacción con el adsorbato, los resultados demuestran que la superficie específica aumenta con respecto a los ligantes después de la coordinación con Cu (II) (60).

Tabla 6. Propiedades texturales para ambos polímeros de coordinación.

Parámetro				
Compuesto	Área superficial (BET)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Clasificación de poro
PC-A	29.77 m ² /g	12.95	0.096	Mesoporo
PC-B	47.03 m ² /g	14.97	0.176	Mesoporo

En cuanto al tamaño de poro, no se observan cambios significativos entre los valores reportados para los ligantes de ambos materiales, mientras que el volumen de poro sí presenta un aumento del 330% para **PC-A** y un 230% para **PC-B**, al compararse con los volúmenes reportados para sus respectivos ligantes. Estas características son fundamentales ya que se ha reportado que la capacidad de adsorción en hidrocarburos es mayor para materiales con mayor área superficial debido al aumento del volumen de poros (61).

5.4.6 Difracción de Rayos X (DRX)

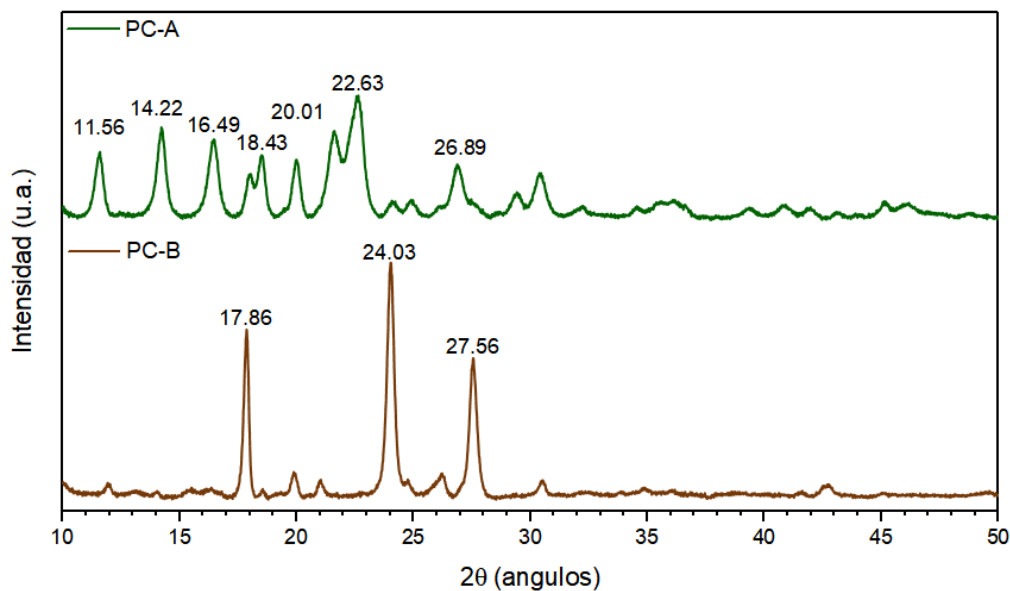


Figura 46. Comparación de difractogramas para PCA y PC-B.

Se realizó el análisis por difracción de rayos X (DRX) para investigar las propiedades cristalinas de las macromoléculas organometálicas, los patrones de difracción para ambos compuestos se presentan en la **Figura 46**. Para **PC-A** se observan siete señales débiles de difracción de Bragg, comparado con **PC-B**, a $2\theta = 11.56^\circ, 14.22^\circ, 16.49^\circ, 18.43^\circ, 20.01^\circ, 22.63^\circ$ y 26.89° . A su vez, para **PC-B** se muestran tres señales fuertes de difracción de Bragg a $2\theta = 17.86^\circ, 24.01^\circ$ y 26.89° , evidenciando una mayor cristalinidad relativa para este compuesto. El tamaño del cristalito se determinó utilizando la fórmula de Scherrer, se obtuvo un valor de 15.37 nm para PC-A y 22.7 nm para **PC-B**.

5.4.7 Análisis termogravimétrico (TGA/DTA)

La termogravimetría se utilizó para estudiar cómo se comportan térmicamente los polímeros de coordinación, mediante termogramas se obtuvieron los porcentajes de pérdida de peso, se identificaron los intervalos de temperatura de descomposición y los productos resultantes este proceso. Los gráficos de TGA muestran que la descomposición ocurre en una etapa simple para ambos compuestos como se reportó anteriormente para otros compuestos basados en cobre (II) (62). En el termograma de **PC-A (Figura 47)** se observan dos pérdidas de peso entre 50-300°C, estas se atribuyen a principalmente a residuos de solvente y acetato de cobre, respectivamente. Por otra parte, la macromolécula se mantuvo estable hasta los 300 °C antes de descomponerse en un solo paso a 300- 400 °C con una pérdida de masa del 92,1%, corroborado por el DTA con un pico exotérmico en 367.9 °C.

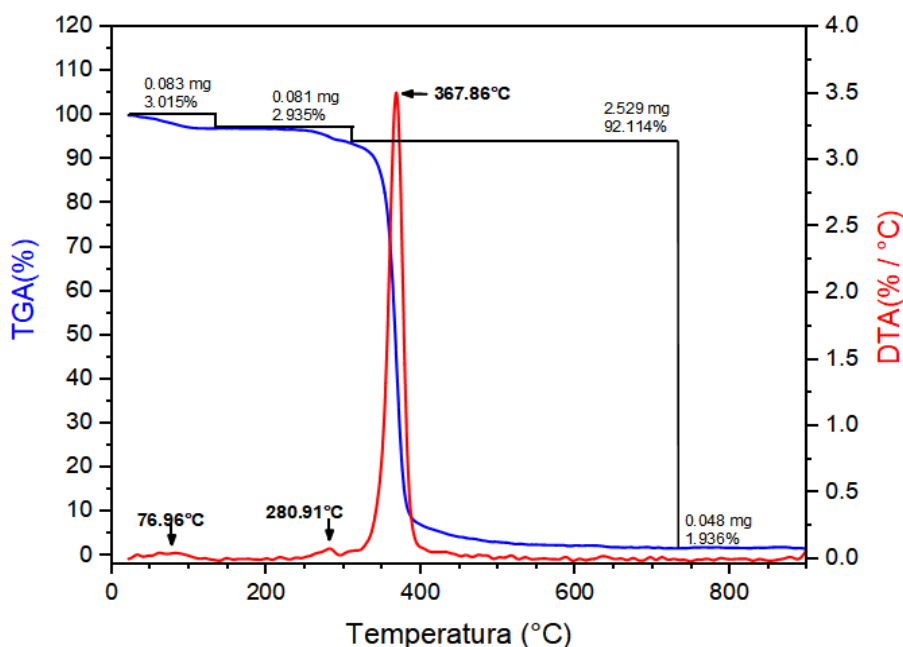


Figura 47. Curva TGA y termograma DTA de **PC-A**.

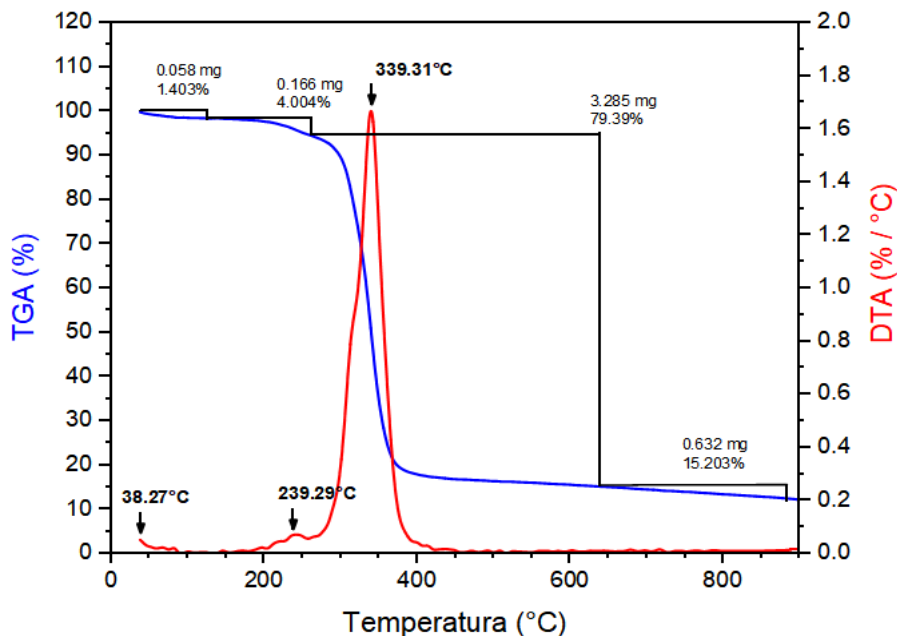


Figura 48. Curva TGA y termograma DTA de **PC-B**.

Así mismo, para **PC-B** (Figura 48) se observan las pérdidas de peso entre 50-300°C asociadas a residuos de reacción. El polímero de coordinación se mantuvo estable hasta los 300 °C antes de descomponerse en un solo paso a 300- 400 °C con una pérdida de masa del 79,39%, corroborado por el DTA con un pico exotérmico en 339.3 °C. La disminución de masa observada a temperaturas por encima de los 344 °C indica la posible degradación o colapso de la estructura, tal como fue reportado para otros polímeros de coordinación de cobre. Además, la pérdida de peso a 900 °C **PC-A** (2%) y **PC-B** (15%) en comparación con sus ligantes precursores sugieren la formación de Cu-O como residuo final.

5.4.8 Estudio del ángulo de contacto

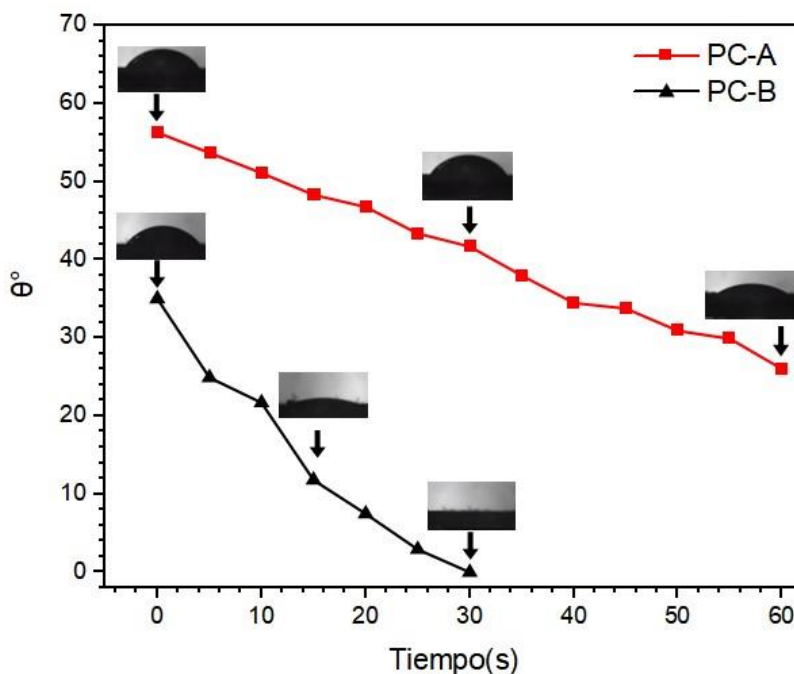


Figura 49. Gráfico correspondiente a la evolución del ángulo de contacto contra el tiempo.

En la **Figura 49** se registran los ángulos de contacto medidos para la caracterización superficial de ambos **PC-A** y **PC-B**, estos valores indican la tendencia que las macromoléculas tienen para repeler (hidrofobicidad) o atraer (hidrofilicidad) el agua. Dado que el objetivo de estos materiales es ser adsorbentes que remuevan diésel del agua, la hidrofilicidad es una característica deseable ya que favorece la afinidad entre la interfaz hidrofílica de la emulsión y el adsorbente (63). Esta propiedad tiene su origen en los enlaces intramoleculares (polares) que permiten formar fuertes interacciones con los líquidos polares, relacionado con la energía superficial del material, por lo que a mayor energía superficial del sorbente más tendencia a la hidrofilicidad (64).

La hidrofiliidad de estos compuestos se evidenció mediante la obtención de valores de ángulo de contacto con el agua inferiores a 90° , los ángulos reportados sugieren pues una humectación favorable de las superficies externas de los adsorbentes por el agua. Dado que **PC-B** presentó ángulos de contacto inferiores a 50° se le puede clasificar como un material superhidrofílico (65). La razón de esta hidrofiliidad en ambos materiales se encuentra determinada principalmente por la presencia de grupos funcionales con altas energías superficiales (>25 dyn/cm) en su composición estructural.

Debido a que el **PC-B** coordina por la terminal benzoato de su ligando, permite que el grupo amida (48 dyn/cm) que compone la unidad acilhidrazona junto con los anillos aromáticos terminales (35 dyn/cm) le proporcionen mayor afinidad por las moléculas de agua, confiriéndole así mayor hidrofiliidad (66). Mientras que en **PC-A** la coordinación ocurre por la unidad acilhidrazona, por lo que solo se tiene el efecto de la energía superficial de los anillos aromáticos terminales, existiendo una interacción relativamente más débil con el agua, haciendo a este material menos hidrofílico que **PC-B**.

5.5 Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción se establecieron con el propósito de evaluar la efectividad de las macromoléculas sintetizadas en la remoción de diésel emulsionado en agua. Sin embargo, se decidió realizar estos ensayos únicamente con el compuesto **PC-A** ya que su homólogo **PC-B** es propenso a la descarboxilación y tiene una temperatura de descomposición menor, siendo un compuesto relativamente inestable. Además, **PC-A** presenta un mayor rendimiento químico (94%), buena superficie específica ($29,77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), comportamiento hidrofílico (asegurando una mayor q_e) y área superficial mesoporosa.

5.5.1 Caracterización física y óptica del diésel

Previo a los estudios de adsorción se realizó la caracterización fisicoquímica (**Tabla 7**) y óptica del diésel con el fin de corroborar la pureza del diésel, asegurar la ausencia de componentes que pueden interferir con la adsorción, estudiar el efecto de agregación generado por la emulsión agua-diésel y obtener la longitud de excitación máxima a emplear.

Tabla 7. Características fisico-químicas del diésel

Color	Blanquecino-verdoso
Temperatura de ignición	68°C
Viscosidad	34.32 ssu
Densidad	0.8184 g/ml
Porcentaje de humedad	0.014975%
pH	6-7
Acidez	0.298 mg KOH/g

La muestra de combustible diésel se caracterizó mediante espectroscopía molecular UV-Vis, el espectro de absorción muestra una banda ancha a 259 nm asignada a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, que corresponde a la fracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos, que se utilizó para predecir los cambios en las concentraciones de equilibrio. El espectro de fluorescencia de la muestra de diésel muestra una emisión estructurada, donde se pueden detectar hasta tres réplicas, superponiéndose con una banda ancha en la región ultravioleta-visible mostrando un gran desplazamiento de Stoke de 9792 cm^{-1} ; además, los espectros de excitación en cualquier pico de emisión son idénticos y coinciden con las características de la adsorción (**Figura 50**).

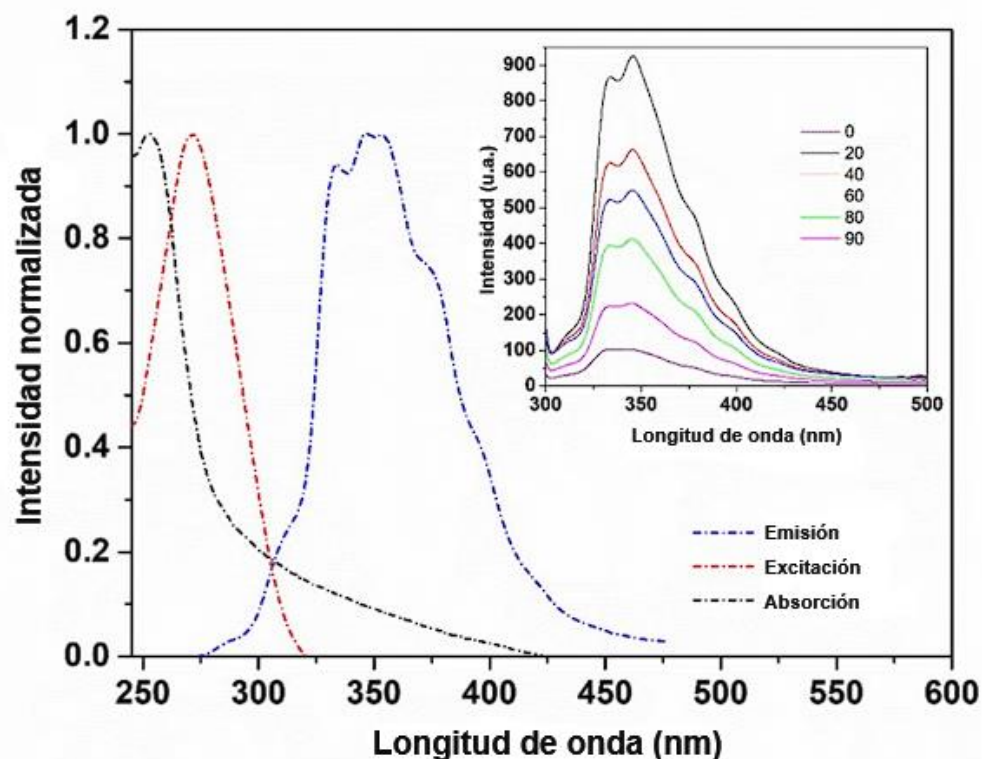


Figura 50. a) Espectros de absorción y fluorescencia del diésel en agua a 250 ppm/ λ_{exc} : 280 nm. b) Gráfico insertado: Corresponde a la intensidad de emisión frente al contenido de agua.

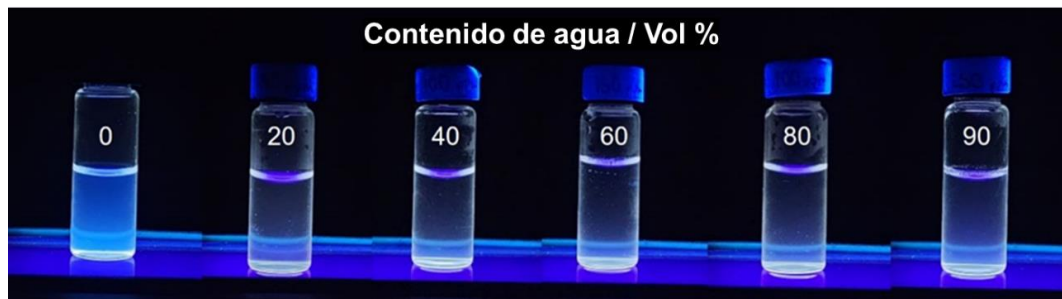


Figura 51. Fotografías de las soluciones porcentuales correspondientes bajo irradiación UV a 365 nm.

Del mismo modo, la banda ancha en la región ultravioleta-azul aumenta en intensidad junto con el contenido de agua (**Figura 50**, insertada), lo que sugiere que esto se debe a la emisión inducida por la agregación (67). Los espectros de fluorescencia presentan un aumento de la banda ultravioleta a 334 y 346 nm, primer aumento En consecuencia, el espectro de absorción también exhibe la apariencia de un hombro con un desplazamiento ligeramente hipocrómico alrededor de 400 nm. Las bandas de emisión muestran una intensidad máxima con un contenido de agua del 20%, pero luego disminuyen con un contenido de agua del 40-90%, debido al efecto clásico de enfriamiento del agua (68).

5.5.2 Cinética de adsorción

Se estudió la relación entre la capacidad de adsorción para el diésel (q_t) y el tiempo (t) manteniendo constante la dosis de adsorbente, el efecto del tiempo de adsorción se analizó entre 2 min a 40 min. En la **Figura 52** se muestra la cinética de adsorción del diésel utilizando dos dosis diferentes de **PC-A**, los resultados indican que el proceso de adsorción alcanzó rápidamente el equilibrio, esto cuando el sistema se mantuvo durante el tiempo suficiente para establecer el equilibrio, siendo esto dentro de los primeros 5 minutos de tiempo de contacto. La razón de una tasa de adsorción más rápida al inicio puede deberse a la presencia de más área de superficie disponible para la adsorción, a partir de entonces, el proceso de adsorción exhibió una tendencia constante.

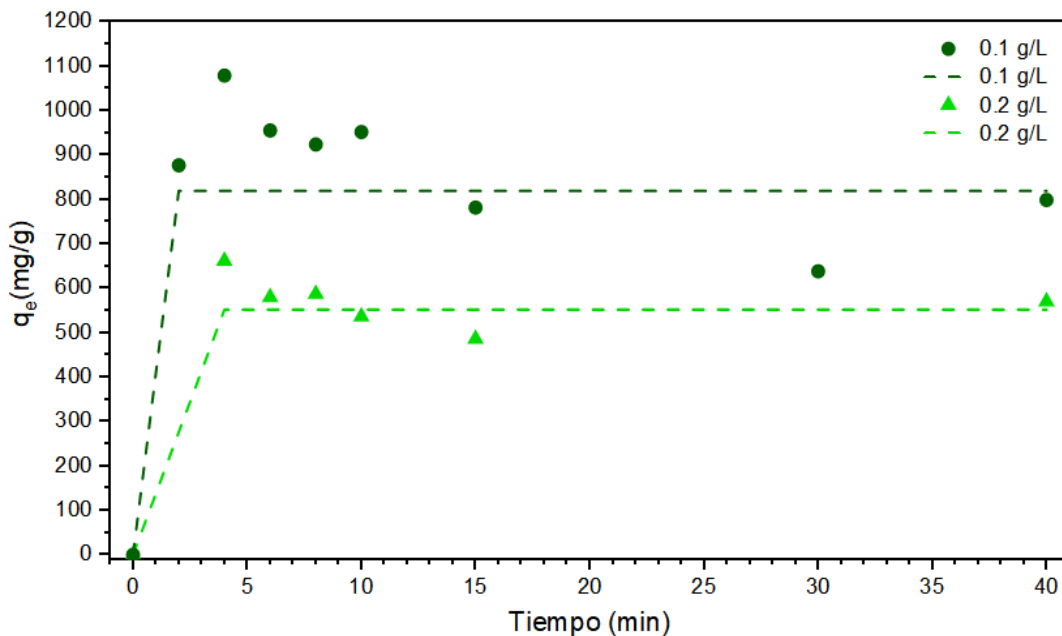


Figura 52. Cinética de adsorción del diésel sobre adsorbente (• 0,1 g/L-▲ 0,2 g/L), concentración inicial de diésel 250 ppm y velocidad de agitación de 130 rpm. Las líneas punteadas son datos predichos por el modelo cinético.

Dado que no hubo un cambio en la adsorción después de 40 min, este tiempo se mantuvo como un tiempo de equilibrio para otros experimentos, ya que un aumento adicional en el tiempo de contacto no mejoró ningún aumento en la capacidad de adsorción y no hubo más cambios en la concentración del diésel residual. Se observó una disminución en la adsorción del diésel a mayor dosis de adsorbente, esto se puede explicar por el efecto de la agregación, a concentraciones más altas, de las moléculas adsorbentes también puede afectar el proceso de adsorción (69). Igualmente, la interferencia entre los sitios de unión debido a la disminución de las dosis de adsorbente conduce a una alta absorción específica, podría explicar dicho patrón.

Tabla 8. Parámetros cinéticos de adsorción de diésel sobre adsorbente **PC-A**

Dosis adsorbente (g/L)	Modelo pseudo-primer orden			Modelo pseudo-segundo orden		
	$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$k_2(\text{g/mg min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
0.1	5.51	818.84	0.918	577314.62	818.84	0.918
0.2	4.98	551.73	0.971	274247.76	551.73	0.971

El ajuste no lineal de los modelos cinéticos analizados se muestra en la **Tabla 8**. Ambos modelos mostraron un ajuste superior al 92%, y los valores de q_e calculados a partir de los modelos estuvieron en buena concordancia con los valores experimentales obtenidos. Esta evidencia sugiere que ambos modelos cinéticos pueden representar la adsorción de diésel en el adsorbente.

5.5.3 Isotherma de adsorción

Para poder caracterizar el proceso de adsorción y analizar la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, se utilizaron los modelos de isoterma de adsorción en equilibrio. En este análisis, se emplearon los modelos de Langmuir y Freundlich para explicar los datos de equilibrio de adsorción derivados de la adsorción del diésel en agua. En la **Figura 53** se ilustra las isotermas de adsorción de **PC-A** a dos dosis diferentes de adsorbente, se puede observar que la capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta la dosis de adsorbente, lo que indica que no todos los sitios disponibles para el adsorbato están ocupados a concentraciones más altas de adsorbente.

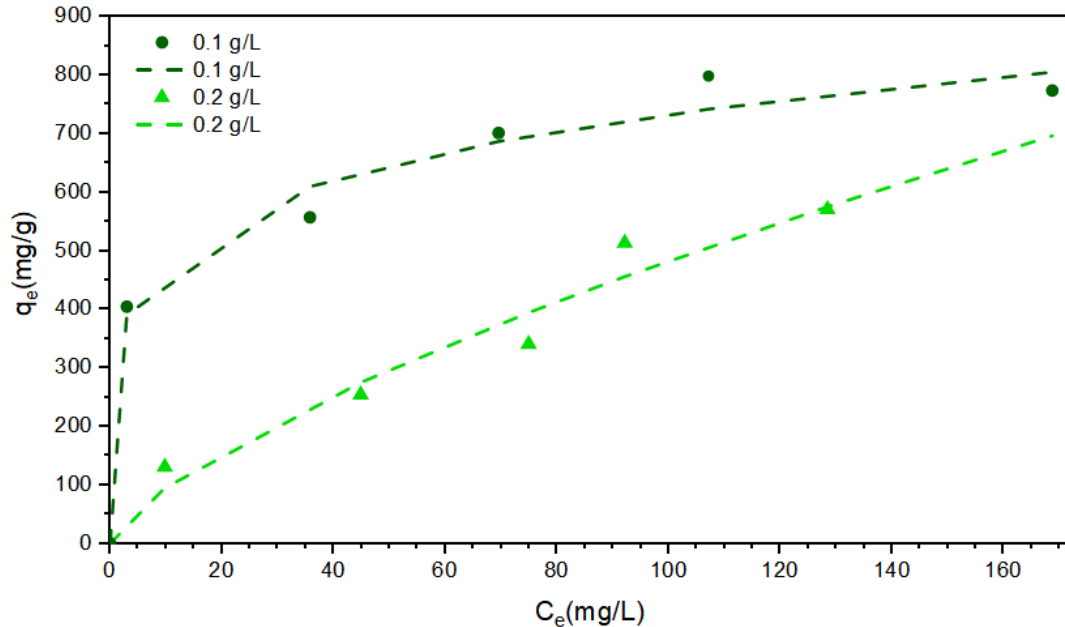


Figura 53. Isotermas de adsorción de gasóleo sobre adsorbente (\bullet 0,1 g/L y 0,2 g/L \blacktriangle), concentración inicial de 50 a 250 mg/L, velocidad de agitación de 130 rpm. Las líneas son datos predichos por el modelo de isoterma de Freundlich

Estas isotermas son cruciales para diseñar, simular y optimizar sistemas de adsorción, los parámetros y coeficientes de determinación de estos modelos se presentan en la **Tabla 9**. Los datos experimentales encajan bien con el modelo de isoterma de Freundlich en las dos dosis de adsorbente estudiadas, como lo demuestran los altos coeficientes de determinación que oscilan entre 0,933 y 0,941. Sin embargo, aunque algunos autores sugieren que esto podría indicar un fenómeno de adsorción multicapa (70), se requiere evidencia adicional para apoyar esta conclusión.

Tabla 9 .Parámetros isotérmicos a partir de datos experimentales de adsorción de diésel sobre adsorbente

Dosis adsorbente (g/L)	Freundlich			Langmuir		
	$k_F(\text{min}^{1-1/n} / \text{L}^{1/n} / \text{g})$	n	R ²	$k_L(\text{L} / \text{mg})$	$q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	R ²
0.1	320.94	5.75	0.933	0.3454	742.58	0.768
0.2	19.08	1.43	0.941	0.0045	1553.33	0.938

Además, la constante de intensidad de adsorción “n” obtenida del modelo de Freundlich tiene un valor mayor que la unidad, lo que sugiere que la adsorción de diésel en el adsorbente es favorable según el modelo. Por otro lado, se encontró que el parámetro isotérmico de Langmuir “q_{max}”, que representa la capacidad máxima de adsorción, fue de 743 y 1553 mg/g cuando las dosis de adsorbente fueron de 0,1 y 0,2 g/L, respectivamente. La adsorción favorable y eficiente del diésel sobre PC-A implica la aplicabilidad de esta macromolécula en remediación de aguas contaminadas con diésel.

5.5.4 Ciclos de reúso

Después de los estudios de sorción la macromolécula **PC-A** fue reutilizada, los experimentos de desorción se prepararon con el objetivo de regenerar el adsorbente y recuperar la muestra de diésel. El cambio en la capacidad de adsorción de diésel se midió durante cuatro ciclos continuos de separación de la emulsión agua-diésel. Como se observa en la **Figura 50**, los ciclos de adsorción/desorción se pueden repetir múltiples veces, se observa una reducción no tan significativa en la capacidad de adsorción, aún con el mismo material usado una y otra vez como adsorbente.

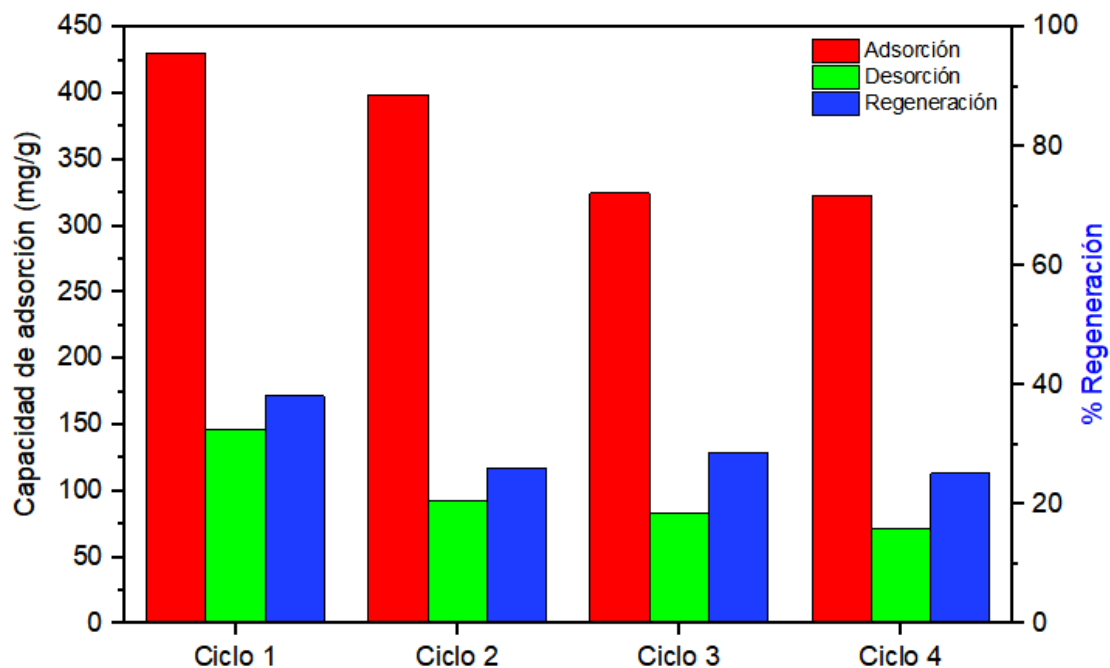


Figura 54. Eficiencia de separación de macromolécula **PC-A** durante los ciclos posteriores.

Una propiedad de gran relevancia para evaluar la efectividad de los adsorbentes para remoción de contaminantes es la recuperación y regeneración de este mismo para poder ser reutilizado durante un tratamiento. De hecho, la economía de adsorción depende de la capacidad de regeneración de los adsorbentes(71) y además para el uso repetido de un material adsorbente, el diésel adsorbido debe desorberse fácilmente en condiciones adecuadas.

Los resultados revelan que la macromolécula libera el diésel adsorbido con una eficiencia de regeneración de al menos el 30% en función de la capacidad de adsorción en cada ciclo, aunque la capacidad de adsorción disminuye ligeramente después de cada ciclo. A pesar de que estos resultados resultan favorables, aún se puede optimizar el lavado de la macromolécula para aumentar el porcentaje de regeneración y mantener la capacidad de adsorción en múltiples ciclos de reuso. Estos hallazgos permiten concluir que el nuevo residuo de poli(tereftalato de etileno) basado en macromoléculas de coordinación de cobre (II) se puede utilizar repetidamente con disminuciones leves de la capacidad de adsorción del diésel en agua .

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES

Dos nuevas macromoléculas mesoporosas con carácter hidrofílico se sintetizaron a partir del reciclaje químico del PET. La despolimerización asistida por irradiación de ultrasonido redujo en un factor de 5 veces el tiempo de reacción en comparación con las rutas tradicionales.

Por otra parte, la reacción de policoordinación en condiciones solvotermal permitió obtener un único producto en tan solo 60 min con elevados rendimientos cuantitativos del orden del 90%.

Las macromoléculas como las acilhidrazonas precursoras fueron caracterizadas completamente mediante RMN (^1H , ^{13}C), análisis vibracional, espectroscopía XPS, análisis termogravimétrico y espectrometría de masas de alta resolución, cada una de las cuales corroboró la formación exitosa del material molecular propuesta. Cabe destacar que la espectroscopia de emisión de fotones de rayos X así como la espectrometría de masas de alta resolución concuerdan tanto en la identificación del material resultantes así como aportan indicios sobre la pureza de los mismos.

El análisis vibracional Raman y XPS de la macromolécula **PC-A** evidencian la formación de los enlaces de coordinación N-Cu y O-Cu, mientras que para **PC-B**

solo se observa el enlace de coordinación O-Cu, confirmando que la coordinación ocurrió en diferentes regiones de los compuestos, en **PC-A** la unidad de acilhidrazona actúa como fracción coordinante, mientras para **PC-B**, la terminal de benzoato muestra un comportamiento quelante simétrico. Asimismo, se corroboró la presencia de átomos de cobre(II) en las estructuras moleculares propuestas.

Las propiedades texturales de **PC-A** y **PC-B** se analizaron mediante análisis de fisorción de nitrógeno revelando que ambos materiales moleculares pueden ser clasificados como materiales mesoporosos, presentando áreas superficiales de entre 30-50 m²/g y con una distribución de tamaño de poro de alrededor de 12-15 nm.

Los estudios de adsorción bajo la modalidad del método Bath revelan que la macromolécula de coordinación mesoporosa de cobre(II) **PC-A** exhibe una capacidad máxima de adsorción (q_e) de 743 y 1553 mg/g a dosis de 0,10 y 0,20 g/L, respectivamente. Adicionalmente, los ciclos de adsorción/desorción sugieren que **PC-A** puede ser utilizado utilizar repetidamente (4 ciclos) con una ligera disminución de la capacidad de adsorción del diésel en el agua. Estos resultados permiten concluir que la macromolécula de cobre PC-A es un material prometedor como adsorbente complementario en la remoción de diésel en agua y se abre la posibilidad de mejorar las propiedades de adsorción a través de la modificación química a polímeros de coordinación más hidrófilos, porosos y cristalinos derivados a partir de la modificación química sustentable de precursores derivados de desechos de PET. Polímero de coordinación

REFERENCIAS

1. Worthington, M.J.H. ;Shearer, C.J.; Esdaile, L.J.; Campbell, J.A.; Gibson, C.T.; Legg, S.K. *et al.* Sustainable Polysulfides for Oil Spill Remediation: Repurposing Industrial Waste for Environmental Benefit. *Adv. Sustain. Syst.* **2018**; 2(6):1–7.
2. Kumar, N.; Koul, R.; Singh, R.C. *et al.* Comparative analysis of ternary blends of renewable Diesel, diesel, and ethanol with diesel. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2022**;50:101828.
3. Neo, E.R.K.; Soo, G.C.Y.; Tan, D.Z.L.; Cady, K. ; Tong, K.T.; Low, J.S.C. Life cycle assessment of plastic waste end-of-life for India and Indonesia. *Resour Conserv Recycl.* **2021**;174:105774.
4. Thachnatharen, N.; Shahabuddin, S.; Sridewi, N. *et al.* The Waste Management of Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Waste: A Review. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* **2021**;1127: 012002.
5. Mohammadikish, M.; Jahanshiri, D. Rapid adsorption of cationic and anionic dyes from aqueous solution via metal-based coordination polymers nanoparticles. *Solid. State Sci.* **2020**; 99:106063.
6. Yu, L.; Hao, G.; Gu, J.; Zhou, S.; Zhang, N.; Jiang, W. Fe₃O₄/PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and their application as sorbents of oil from waste water. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**; 394:14–21.
7. Singh, H.; Bhardwaj, N.; Arya, S.K.; Khatri, M. Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic nanomaterials. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2020**; 14: 100305.
8. Imam, A.; Kanaujia, P.K.; Ray, A.; Suman, S.K. Removal of Petroleum Contaminants Through Bioremediation with Integrated Concepts of Resource Recovery: A Review. *Indian J. Microbiol.* **2021**; 61: 250–261.
9. Prieto-Díaz, V.I.; De Villa-Pérez A.M. La contaminación de las aguas por hidrocarburos: Un enfoque para abordar su estudio. *Rev. Cuba. de Hig. y Epidemiología.* **1999**;37 (1): 13-20.

10. Cakir, E.; Sevgili, C.; Fiskin, R. An analysis of severity of oil spill caused by vessel accidents. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* **2021**;90:102662.
11. Han, M.; Zhang, J.; Chu, W.; Chen, J.; Zhou, G. Research Progress and prospects of marine Oily wastewater treatment: A review. *Water.* **2019**;11(12): 2517.
12. Ung, S.T. Human error assessment of oil tanker grounding. *Saf Sci.* **2018**;104:16–28
13. Speight, J.G. Handbook of industrial hydrocarbon processes. 2nd Edition. Gulf Professional Publishing. **2019**.
14. Frantsina, E. V.; Grinko, A.A.; Krivtsova, N.I.; Maylin, M. V.; Sycheva, A.A. Identification of hydrocarbon compositions of diesel fractions and assessment of their effect on fuel operational characteristics. *Pet Sci Technol.* **2020**; 38(4): 44-338.
15. Karst, U.; Book Review: Encyclopedia of Analytical Chemistry. Applications, Theory and Instrumentation. 15-volume set. Edited by Robert A. Meyers. *Angew Chemie Int Ed.* 2002;41(5).
16. Esbaugh, A.J.; Mager, E.M.; Stieglitz, J.D.; Hoenig, R.; Brown, T.L.; French, B.L. *et al.* The effects of weathering and chemical dispersion on Deepwater Horizon crude oil toxicity to mahi-mahi (*Coryphaena hippurus*) early life stages. *Sci. Total Environ.* **2016**; 543:51-644.
17. Adam, G., Duncan H. Influence of diesel fuel on seed germination. *Environ. Pollut.* **2002**;120(2):70-363.
18. Krivoshto, I.N.; Richards, J.R.; Albertson, T.E.; Derlet, R.W. The toxicity of diesel exhaust: Implications for primary care. *J. Am. Board Fam. Med.* **2008**;21(1): 55–62.
19. Yilmaz, N.; Atmanli, A.; Vigil, F.M.; Donaldson, B. Comparative Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Toxicity in a Diesel Engine Powered by Diesel and Biodiesel Blends with High Concentrations of Alcohols. *Energies.* **2022**; 15(22): 8523.
20. Zheng, M.; Ahuja, M.; Bhattacharya, D.; Clement, T.P.; Hayworth, J.S.; Dhanasekaran, M. Evaluation of differential cytotoxic effects of the oil spill dispersant Corexit 9500. *Life Sci.* **2014**; 95(2):17-108.

21. Lawal, A.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environ. Sci.* **2017**; 3(1):1339841.
22. Hoang, T. A.; Pham, V. V.; Nguyen, D. N. A Report of Oil Spill Recovery Technologies. *Int. J. Appl. Eng. Res.* **2018**;13(7):4915–4928.
23. Narayanan, P.; Ravirajan, A.; Umasankaran, A.; Prakash, D.G.; Kumar, P.S. Theoretical and experimental investigation on the removal of oil spill by selective sorbents. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**; 63:1–11.
24. Al-Jammal, N.; Yuzhakova, T.; Domokos, E.; Rédey, Á. Review of The Effectiveness of Absorbent Materials in Oil. *Budapest: ICEEE*, **2016**;7: 131–134.
25. Bandura, L.; Woszuk, A.; Kołodyńska, D.; Franus, W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: A review. *Minerals*, **2017**; 7(3): 1-25.
26. Saleem, J.; Adil, R. M.; Gordon, M. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. *J. Hazard. Mater.* **2018**;341:424–437.
27. Oliveira, L.M.T.M.; Oliveira, L.F.A.M.; Sonsin, A.F.; Duarte, J.L.S.; Soletti, J.I.; Fonseca, E.J.S. *et al.* Ultrafast diesel oil spill removal by fibers from silk-cotton tree: Characterization and sorption potential evaluation. *J. Clean Prod.* **2020**; 263 :121448.
28. Molina, F. S.; Dumon, M.; Elizondo, M.P.; Sánchez, A. M.G. Development of a new compound based on low-density polyethylene degraded with zeolite waste for the removal of diesel from water. *J. Environ. Manage.* **2020**; 271:110939.
29. Churipard, S.R.; Kanakikodi, K.S.; Rambhia, D.A.; Raju, C.S.K.; Halgeri, A.B.; Choudary, N. V. *et al.* Porous polydivinylbenzene (PDVB) as an efficient adsorbent for hydrocarbons: Effect of porogens on adsorption capacity. *Chem. Eng. J.* **2020**; 380:122481.
30. De Nino, A.; Olivito, F.; Algieri, V.; Costanzo, P.; Jiritano, A.; Tallarida, M.A. *et al.* Efficient and fast removal of oils from water surfaces via highly oleophilic polyurethane composites. *Toxics.* **2021**; 9(8):186.

31. López, Y.C.; Ortega, G.A.; Reguera, E. Magnetic detergent with potential application for diesel spills removal from seawater. *Colloids Surf.* **2019**; 561:120–7.
32. Sharma, B.; Sharma, A.; Kim, J.S. Reclamation of diesel oil from sea water using magnetic Au/Fe₂O₃ nanocomposites prepared by chemical precipitation. *Mater Res Express.* **2018**;5(1): 015047.
33. Singh, H.; Jain, A.; Kaur, J.; Arya, S.K.; Khatri, M. Adsorptive removal of oil from water using SPIONs–chitosan nanocomposite: kinetics and process optimization. *Appl. Nanosci.* **2020**;10(4):1281–1295.
34. Lü, T.; Qi, D.; Zhang, D.; Lü, Y.; Zhao, H. A facile method for emulsified oil-water separation by using polyethylenimine-coated magnetic nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **2018**; 20(4):88.
35. Khoonkari, M.; Haghghi, A.H.; Sefidbakht, Y.; Shekoohi, K.; Ghaderian, A. Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts. *Int. J. Polym. Sci.* **2015**; 2015: 1-11.
36. Sinha, V.; Patel, M.R.; Patel, J. V. Pet waste management by chemical recycling: A review. *J. Polym. Environ.* **2010**;18:8-25.
37. More, A.P.; Kokate, S.R.; Rane, P.C.; Mhaske, S.T. Studies of different techniques of aminolysis of poly(ethylene terephthalate) with ethylenediamine. *Polym. Bull.* **2017**;74(8):3269–3282.
38. Dieval, F.; Khoffi, F.; Mir, R.; Chaouch, W.; Le-Nouen, D.; Chakfe, N. *et al.* Long-term biostability of pet vascular prostheses. *Int. J. Polym. Sci.* **2012**; 2012: 1-14.
39. Chaur, M.N.; Collado, D.; Lehn, J.M. Configurational and constitutional information storage: Multiple dynamics in systems based on pyridyl and acyl hydrazones. *Chem. Eur. J.* **2011**;17(1): 248–258.
40. Gordillo-Varela, M.A.; Zuluaga, F.; Chaur-Valencia, M.N. Acylhydrazone-based dynamic combinatorial libraries: study of the thermodynamic/kinetic evolution, configurational and coordination dynamics. *Rev. Colomb. Quím.* **2016**;45(3):39.
41. Stražić, D.; Benković, T.; Gembarovski, D.; Kontrec, D.; Galić, N. Comprehensive ESI-MS and MS/MS analysis of aromatic hydrazones

derived from nicotinic acid hydrazide. *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**;371: 54-64.

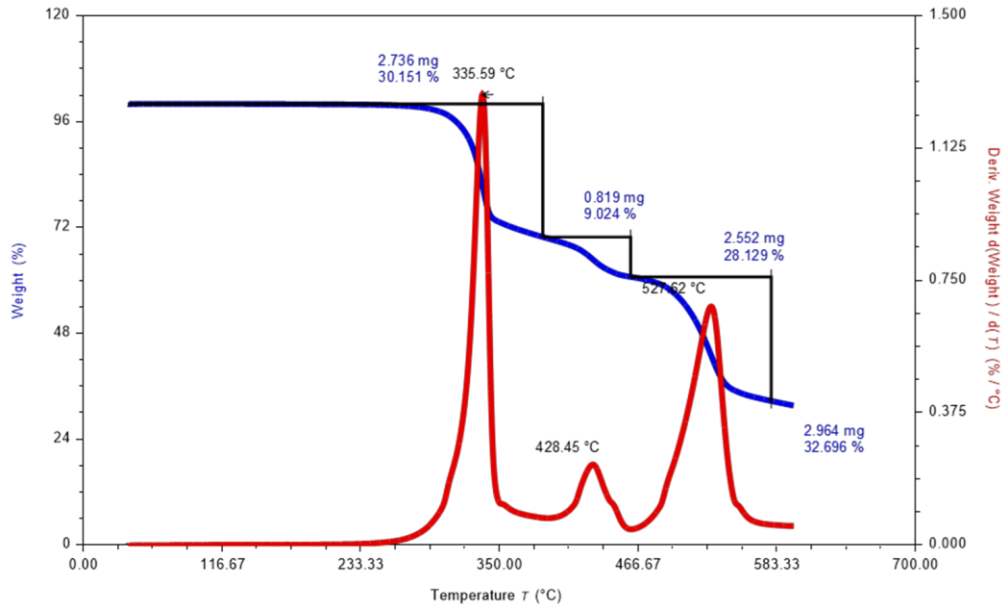
42. El-saied, F.A.; Shakdofa, M.M.E.; Al-Hakimi, A.N.; Shakdofa, A.M.E. Transition metal complexes derived from N'-(4-fluorobenzylidene)-2-(quinolin-2-yloxy) acetohydrazide: Synthesis, structural characterization, and biocidal evaluation. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**; 34(11):1-11.
43. Nour, H.F.; El-Malah, T. Rapid naked-eye colorimetric detection of gaseous alkaline analytes using rhodamine B hydrazone-coated silica strips. *New J. Chem.* **2020**;44(15):6068–6074.
44. Huang, W.; Gu, C.; Wang, T.; Gu, C.; Qiao, S.; Yang, R. Effect of two facile synthetic strategies with alterable polymerization sequence on the performance of N-vinyl carbazole-based conjugated porous materials. *RSC Adv.* **2014**;4(107): 62525-62531.
45. Wang, S.L.; Lin, S.Y.; Hsieh, T.F.; Chan, S.A. Thermal behavior and thermal decarboxylation of 10-hydroxycamptothecin in the solid state. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2007**;43(2): 457-463.
46. Bhat, M.; Poojary, B.; Kumar, M.; Hussain, M.M.; Pai, N.; Revanasiddappa, B.C. *et al.* Structural, crystallographic, Hirshfeld surface, thermal and antimicrobial evaluation of new sulfonyl hydrazones. *J. Mol. Struct.* **2018**;1159: 55-66.
47. López-Velandia, C.; Moreno-Barbosa, J.; Sierra-Ramirez, R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. Adsorption of volatile carboxylic acids on activated carbon synthesized from watermelon shells. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2014**.
48. Taylor, A.A.; Tsuji, J.S.; Garry, M.R.; McArdle, M.E.; Goodfellow, W.L.; Adams, W.J. *et al.* Critical Review of Exposure and Effects: Implications for Setting Regulatory Health Criteria for Ingested Copper. *Environ Manage.* **2020**;65(1):131–159.
49. Hassanein, K.; Cappuccino, C.; Amo-Ochoa, P.; López-Molina, J.; Maini, L.; Bandini, E. *et al.* Multifunctional coordination polymers based on copper(i) and mercaptonicotinic ligands: Synthesis, and structural, optical and electrical characterization. *Dalt Trans.* **2020**;49(30): 10545–53.

50. Al-Ne'aimi, M.M. Synthesis and characterization of bis-acylhydrazone derivatives as tetradentate ligands and their dinuclear metal(II) complexes. *Period Polytech. Chem. Eng.* **2012**; 6(2):83–90.
51. Akgul, F.A.; Akgul, G.; Yildirim, N.; Unalan, H.E.; Turan, R. Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. *Mater Chem. Phys.* **2014**;147(3):987–95.
52. Muniz-Miranda, M.; Gellini, C.; Giorgetti, E. Surface-enhanced Raman scattering from copper nanoparticles obtained by laser ablation. *J. Phys. Chem. C.* **2011**; 115 (12): 5021–5027.
53. Gong, S.; Xiao, X.; Sam, D.K. ; Liu, B.; Wei, W.; Yu, W. *et al.* Dispersed copper nanoparticles promote the electron mobility of nitrogen-rich graphitized carbon aerogel for electrochemical determination of 4-nitrophenol. *Microchim. Acta.* **2019**;186(12):853.
54. Jiang, J.; Liu, X.X.; Han, J.; Hu, K.; Chen, J.S. Self-supported sheets-on-wire CuO@Ni(OH)₂/Zn(OH)₂ nanoarrays for high-performance flexible quasi-solid-state supercapacitor. *Processes.* **2021**;9(4): 680.
55. Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Surface and Interface Analysis. 1992.
56. Jin, Q.; Li, J.; Ariaifard, A., Canty, A.J.; O'Hair, R.A.J. Substituent effects in the decarboxylation reactions of coordinated arylcarboxylates in dinuclear copper complexes, [(napy)Cu₂(O₂CC₆H₄X)]⁺. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2017**;23(6):351-358.
57. Al-Shamry, A.A.; Khalaf, M.M.; El-Lateef, H.M.A.; Yousef, T.A.; Mohamed, G.G.; El-Deen, K.M.K. *et al.* Development of New Azomethine Metal Chelates Derived from Isatin: DFT and Pharmaceutical Studies. *Materials.* **2023**; 16(1):83.
58. Shraim, A.M.; Salih, K.S.M.; Al-Soufi, R.E.; Al-Mhini, S.R.; Ahmad, M.I.; Warad, I. Synthesis of novel aqua η⁴-NNNO/Cu(II) complexes as rapid and selective oxidative catalysts for O-catechol: Fluorescence, spectral, chromotropism and thermal analyses. *Crystals.* **2021**;11(9): 1072.

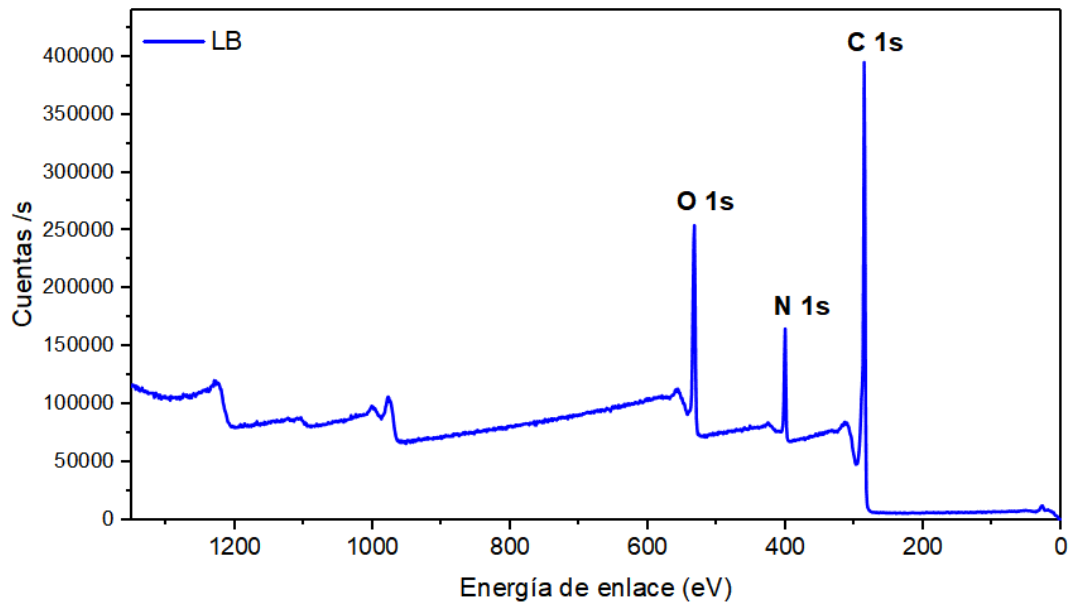
59. Ezekiel, D.D.; Abdullah, M. F. Synthesis, Characterization and Comparative Study of Copper and Zinc Metal Organic Frameworks. *Chem. Sci. Trans.*, 2013, 2(4), 1386-1394.
60. Zhu, X.; Wen, G.; Liu, H.; Han, S.; Chen, S.; Kong, Q. *et al.* One-step hydrothermal synthesis and characterization of Cu-doped TiO₂ nanoparticles/nanobucks/nanorods with enhanced photocatalytic performance under simulated solar light. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**;30(14):13826–34.
61. Mangun, C.L.; Daley, M.A.; Braatz, R.D.; Economy J. Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers. *Carbon.* **1998**;36(2):123-129.
62. Moreira, J.M.; Campos, G.F.; de Campos Pinto, L.M.; Martins, G.R.; Tirloni, B.; Schwalm, C.S. *et al.* Copper (II) complexes with novel Schiff-based ligands: synthesis, crystal structure, thermal (TGA–DSC/FT-IR), spectroscopic (FT-IR, UV-Vis) and theoretical studies. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2022**;147(6):4087–98.
63. Zhou, X.; Wang, F.; Ji, Y.; Chen, W.; Wei, J. Fabrication of Hydrophilic and Hydrophobic Sites on Polypropylene Nonwoven for Oil Spill Cleanup: Two Dilemmas Affecting Oil Sorption. *Environ. Sci. Technol.* 2016;50(7):3860–5.
64. Jayaramulu, K.; Geyer, F.; Schneemann, A.; Kment, Š.; Otyepka, M.; Zboril R. *et al.* Hydrophobic Metal–Organic Frameworks. Vol. 31, *Advanced Materials.* 2019.
65. Evans, R.; Stewart, M.C, Wilding, N.B. A unified description of hydrophilic and superhydrophobic surfaces in terms of the wetting and drying transitions of liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2019**;116(48):23901–8.
66. Sanjeev, R.; Jagannadham, V. Behavior of Organic Compounds with Different Functional Groups based on Surface Tension, Ramsey-Shields-EÖTVÖS Constants (k), Order of Association (x) and Trouton's Rule. *Orient. J. Phys. Sci.* **2018**;3(1):58–61.
67. Lin, Q.; Xu, M.; Cui, Z.; Pei, X.; Jiang, J.; Song, B. Structure and stabilization mechanism of diesel oil-in-water emulsions stabilized solely by either positively or negatively charged nanoparticles. *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp.* **2019**;573:30–9.

68. Sonnenschein, M.F.; Roland, C.M. Absorption and fluorescence spectra of poly(ethylene terephthalate) dimers. *Polymer (Guildf)*. **1990**;31(11).
69. Tella, A.C.; Olawale, M.D.; Obaleye, J.A.; Adimula, V.O.; Alimi, L.O.; Ajibade, P.A. Removal of organic pollutant (pyrene) from aqueous solution using coordination polymer of $[\text{Cu}(\text{Pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CP-1) as adsorbent. *Appl Water Sci*. **2019**;9(7).
70. Acuña-Bedoya, J.D.; Rangel-Sequeda, J.F.; Loredó-Cancino, M.; Maya-Treviño, M.D.L., Domínguez-Jaimes, L.P.; Hernández-López, J.M. Integration of the adsorption and electro-oxidation process using 3D printed activated carbon monoliths for the degradation of pharmaceutical compounds. *J Environ Chem Eng*. **2022**;10(4).
71. Momina; Ahmad, K. Feasibility of the adsorption as a process for its large scale adoption across industries for the treatment of wastewater: Research gaps and economic assessment. *Journal of Cleaner Production*. **2023**: 388.
72. Ifelebuegu, A.O.; Johnson, A. Nonconventional low-cost cellulose- and keratin-based biopolymeric sorbents for oil/water separation and spill cleanup: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Taylor & Francis; **2017**; 47: 964–1001.
73. Sun, L.; Jiang, Z.; Yuan, B.; Zhi, S.; Zhang, Y.; Li, J. et al. Ultralight and superhydrophobic perfluorooctyltrimethoxysilane modified biomass carbonaceous aerogel for oil-spill remediation. *Chem Eng Res Des*. **2021**;174:71–8.

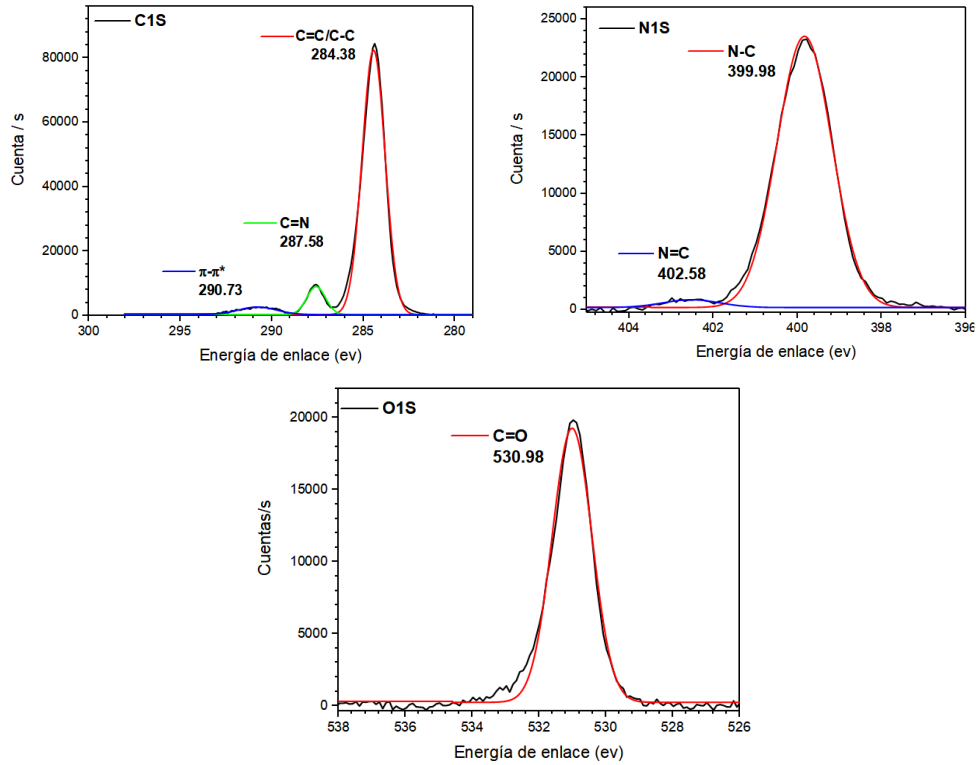
ANEXOS



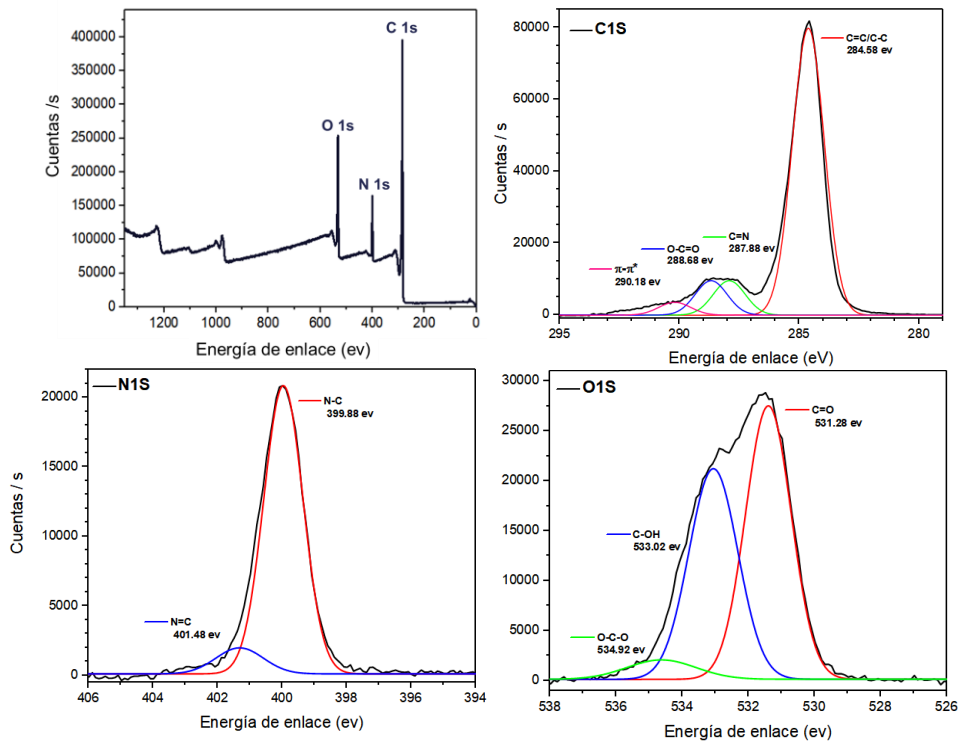
Anexo 1. Termograma de la Tereftalohidrazida



Anexo 2. Espectro XPS completo de LA



Anexo 4. Deconvolución de C,N y O de LB.



Anexo 3. Espectro completo XPS de LB, b) C 1s, c) N 1s, d) O 1s.