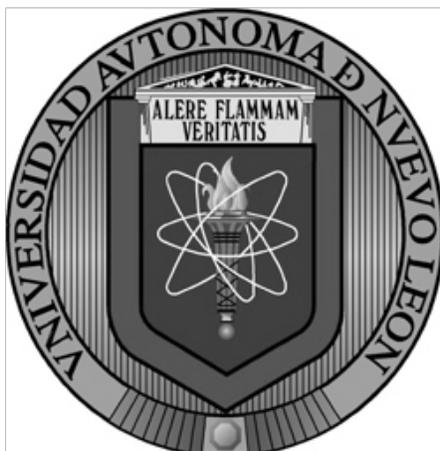


Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas



Evaluación de líquidos iónicos dicatiónicos hidrofóbicos en la remoción de azul de metileno en agua

POR:

ALFREDO DANIEL RIVERA CORTÉS

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA Y TECNOLOGÍA
AMBIENTAL

Junio, 2025

Dedicatoria

Para todos los que están y ya no están conmigo en este camino.

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a mi familia por apoyarme en estos dos años de maestría y a lo largo de mi vida por ayudarme a realizar mis metas, los amo.

Por otro lado, quisiera agradecer a las instituciones que han hecho esto posible, como la Universidad Autónoma de Nuevo León y la dirección de investigación, por todos los recursos otorgados para la realización de este proyecto. Al igual que al CINVESTAV por permitirme realizar mi estancia de investigación y a la Universidad Brigham Young por los equipos utilizados para este proyecto. Sin el apoyo de estas instituciones no se hubiera podido desarrollar el proyecto y ampliar mis conocimientos en el área de investigación. Y por último, al CONAHCYT/SECIHTI por la beca otorgada durante la realización de proyecto.

De estas instituciones, quisiera agradecer primero a mi director de tesis, el Dr. Luis Arturo Obregón Zúñiga, por recibirme nuevamente para trabajar con él y que, a pesar de todos los imprevistos con los que nos topamos, logramos terminar este proyecto. Lo aprecio mucho y espero poder seguir trabajando junto a usted mucho tiempo más.

Luego quisiera agradecer al Dr. Eusebio Juaresti y Cosío y a la Dra. Claudia Gabriela Ávila Ortiz por recibirme y trabajar con ustedes en un área totalmente desconocida para mí, como la organocatálisis, y poder utilizar sus instalaciones para complementar este proyecto. Deseo poder volver a trabajar con ustedes pronto.

Posteriormente, quisiera agradecer al Dr. Eugenio Hernández Fernández y al Dr. David Michaelis por permitirme utilizar los equipos que tienen a su disposición. Fueron parte fundamental para la continuidad del proyecto.

Por otro lado, también quiero agradecer a todos mis amigos y compañeros con los que he convivido en estos dos años. A todos los que trabajan conmigo en el laboratorio de «cotorreo» industrial, que sin ellos no me daría ganas de ir a trabajar.

A mis amigos de maestría que conozco desde la licenciatura, que a pesar de trabajar en distintos lugares, nos seguimos apoyando mucho.

A los amigos que hice en Ciudad de México, Juve, Li y José, sin ustedes no hubiera sobrevivido solo en aquella ciudad tan masiva en la que viven.

A los alumnos de servicio con los que trabajé, me dio mucho gusto trabajar con ustedes, aprendimos mucho juntos y sacamos este trabajo.

A todos esos amigos que me topé en la facultad u otros lugares y que estuvieron al pendiente de mi progreso, muchas gracias por su preocupación.

Y por último y más importante, a Ilse Vázquez, por todo el tiempo, apoyo y aventuras que pasamos juntos.

«Just the thought of not being alone gets me through»

beck. - wave to earth

Resumen

Esta investigación surge a partir de la creciente problemática ambiental relacionada con la presencia de colorantes en cuerpos de agua, especialmente provenientes de la industria textil, la cual representa más del 50% de esta contaminación. Estos colorantes, como el azul de metileno, son altamente tóxicos, persistentes y difíciles de eliminar mediante métodos convencionales.

El trabajo experimental consistió en la síntesis de cinco líquidos iónicos mediante reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular y metátesis con hexafluorofosfato de potasio. Posteriormente, estos compuestos fueron caracterizados empleando diversas técnicas espectroscópicas, como FT-IR, RMN y espectrometría de masas. La eficiencia de las moléculas en la remoción del azul de metileno y del naranja de metilo fue evaluada mediante espectrofotometría UV-Vis, estudiando parámetros como el pH, el tiempo de contacto, la concentración inicial del colorante, la temperatura y la reutilización del material.

Dentro de los resultados, se encontró que uno de los compuestos, denominado 5B, superaba a otros líquidos iónicos previamente reportados como el cloruro de trihexiltetradecilfosfonio. Además, se demostró que el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden y que se ajusta al modelo de isoterma de Langmuir, lo que sugiere una adsorción en monocapa. También se observó que este material puede ser reutilizado en múltiples ciclos sin perder significativamente su eficiencia. Con los estudios térmicos, se encontró que los procesos de remoción son exotérmicos y que su entalpía de adsorción se encuentra en el rango de los procesos físicos de adsorción. Por último, se determinó los sitios de interacción y los agregados supramoleculares que se dan entre este material y los colorantes.

En conclusión, los materiales sintetizados demostraron ser una alternativa prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, con una buena capacidad de remoción, estabilidad y posibilidad de reutilización. Esto abre nuevas oportunidades para el diseño de nuevas moléculas más eficientes y sostenibles en aplicaciones ambientales.

Firma de director(a) de la tesis:

Director de tesis
Dr. Luis Arturo Obregón Zúñiga

Índice

Índice

Índice de tablas

Índice de figuras

1. Introducción	1
1.1. Marco teórico	2
1.1.1. Propiedades físico-químicas	2
1.1.2. Líquidos iónicos	3
1.1.3. Técnicas de caracterización	7
1.1.4. Adsorción	10
1.1.5. Agregado supramolecular	12
1.1.6. Parámetros termodinámicos	13
1.1.7. Espectrofotometría de UV-Vis	13
1.2. Estado del arte	14
1.3. Aportación científica	17
1.4. Hipótesis	17
1.5. Objetivo general	17
1.6. Objetivos específicos	18
1.7. Metodología	18
2. Materiales y métodos	18
2.1. Síntesis y caracterización de LIDH	18
2.2. Evaluación de la remoción	19
2.3. Disposición de residuos	21
3. Resultados y discusión	22
3.1. Síntesis	22
3.2. Azul de metileno	23
3.3. Naranja de metilo	33
3.4. Determinación del agregado supramolecular	38
4. Conclusiones y recomendaciones	45
5. Referencias	45

A. Anexos	55
A.1. Materiales adsorbentes	55
A.2. Caracterización de 1B - 5B	57
A.3. Curvas de calibración	67
A.4. ANOVA de dos factores	68

Índice de tablas

1.1. Reportes de LI dicatiónicos de diimidazolio	15
2.1. Factores y sus niveles a evaluar en ANOVA de dos factores	20
2.2. Residuos generados	21
3.1. Síntesis de LIDH	22
3.2. Parámetros cinéticos de los LIDH para AM	25
3.3. Parámetros de las isothermas de adsorción para AM	28
3.4. Parámetros cinéticos de 5B con AM	30
3.5. Parámetros de las isothermas de adsorción de 5B con AM	32
3.6. Análisis térmico de 5B con AM	32
3.7. Comparativa entre materiales para la remoción de AM	33
3.8. Parámetros cinéticos de 5B con NM	35
3.9. Parámetros de las isothermas de adsorción de 5B con NM	35
3.10. Análisis térmico de 5B con NM	38
A.1. Capacidad de adsorción de otros adsorbentes para AM	55
A.2. Capacidad de adsorción de otros adsorbentes para NM	56
A.3. ANOVA de dos factores para los materiales 1B - 4B para AM	68
A.4. ANOVA de dos factores para los materiales 1B - 5B para AM	68
A.5. ANOVA de dos factores para los materiales 1B - 5B para NM	68

Índice de figuras

1.1. Cationes más comunes para líquidos iónicos	4
1.2. Aniones más comunes para líquidos iónicos	5
1.3. Mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular.	6
1.4. Ejemplo de reacción de metátesis.	7
1.5. Ejemplo de interacción catión- π	12
1.6. Ejemplo de interacción π - π	12
1.7. Ejemplo de interacción CH- π	13
1.8. LI evaluados en la remoción de azul de metileno y sus interacciones $\pi - \pi$	14

1.9. Estructura de nonanedioato de trioctilamonio.	15
1.10. LI modificadores del Cu-BTC.	16
1.11. Componentes del DES (trioctilfosfina der. y ácido salicílico izq.).	16
1.12. LI propuestos para la remoción de AM.	17
2.1. Ruta sintética de los LIDH	19
3.1. Ejemplos de iones perfluorados utilizados para la preparación de líquidos iónicos.	23
3.2. Resultados de la eficiencia de remoción de AM con 1B - 4B	24
3.3. Cinética de remoción de AM con diferentes LIDH	26
3.4. Prueba de ciclos de uso de los materiales para AM	27
3.5. Barridos en el espectro UV-Vis en diferentes etapas del proceso de adsorción de AM	28
3.6. Estructura de 5B	29
3.7. Resultados de la eficiencia de remoción de AM con 1B - 5B	30
3.8. Prueba de ciclos de uso de 5B para AM	31
3.9. Resultados de la eficiencia de remoción de NM	34
3.10. Prueba de ciclos de uso de 5B para NM	36
3.11. Prueba de ciclos de adsorción-desorción de 5B para NM	36
3.12. Comparación de espectros de RMN- ³¹ P de 5B y el complejo 5B-NM.	37
3.13. Comparación de espectros de RMN- ¹ H de 5B y el complejo 5B-AM	39
3.14. Comparación de espectros de RMN- ¹ H de AM y el complejo 5B-AM	40
3.15. Acomodo espacial del complejo 5B-AM.	41
3.16. Comparación de espectros de RMN- ¹ H de 5B y el complejo 5B-NM	42
3.17. Comparación de espectros de RMN- ¹ H de NM y el complejo 5B-NM	43
3.18. Acomodo espacial del complejo 5B-NM.	44
A.1. Espectros de RMN de ¹ H de los compuestos 1B a 5B.	58
A.2. Espectros de RMN de ¹³ C de los compuestos 1B a 5B.	59
A.3. Espectros de RMN de ³¹ P de los compuestos 1B a 5B.	60
A.4. Espectros de IR-TF de los compuestos 1B a 5B.	61
A.5. Espectro masas de 1B.	62
A.6. Espectro masas de 2B.	63
A.7. Espectro masas de 3B.	64
A.8. Espectro masas de 4B.	65
A.9. Espectro masas de 5B.	66
A.10. Curva de calibración de AM.	67
A.11. Curva de calibración de NM.	67

1. Introducción

Hoy en día, en la naturaleza existen diversos problemas de contaminación debido a la globalización e industrialización; uno de ellos es causado por la presencia de colorantes en el agua. Se debe principalmente a la industria textil, representando el 54 % de la contaminación, debido al proceso de coloración, donde se pierde cierta cantidad de esta solución y es descartada sin tratamiento a cuerpos de agua. Los colorantes tienen propiedades nocivas como alta toxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad, por lo que es importante tratar esta problemática [1–4].

La permanencia de estos contaminantes en agua se debe principalmente a que estos han sido diseñados para que sean resistentes ante la exposición a distintos ambientes como agua, luz, agentes oxidantes y microorganismos. La eliminación de colorantes ha cobrado gran relevancia, ya que su presencia afecta a diversas especies en agua, incluso en concentraciones a nivel traza; asimismo, al consumo humano [5]. Cabe destacar que los efectos que se han visto afectados son los procesos fotosintéticos de la vida acuática y la alteración de los riñones, sistema reproductivo y nervioso del ser humano [6, 7]. Además, la contaminación del agua con la presencia de colorantes se ve agravada cuando también contienen alta concentración de otros compuestos miscibles como el ácido acético, ácido oxálico y emulsionantes [3].

A partir de los problemas que han encadenado los colorantes se han propuesto diversas formas de tratarlos. Algunas tecnologías utilizadas, de manera general, existen las químicas, biológicas y las físicas [8]. Las tecnologías químicas más utilizadas se basan principalmente en los procesos avanzados de oxidación, como las degradaciones y sus derivados utilizando materiales semiconductores [9–12]. Por otro lado, en el área de las tecnologías biológicas se ha estudiado el uso de microorganismos en reactores de secuenciación por lotes [13–15]. Por último, las tecnologías físicas utilizadas para el tratamiento de estos contaminantes se han destacado en el uso de materiales adsorbentes como los líquidos iónicos (LI), carbón activado y MOF, entre otros más [16–22].

Los LI se han caracterizado por ser compuestos de gran versatilidad en cuanto a diseño y aplicación. La hidrofobicidad de los LI puede ser modificada escogiendo la combinación correcta de iones. En la parte catiónica se modifica la longitud de cadenas alquílicas, haciendo la molécula no polar, mientras que en la parte aniónica se utilizan iones perfluorados como el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato o el bis(trifluorometanosulfonyl)imiduro, ya que tienen alta electronegatividad, reduciendo la densidad electrónica y aumentando la hidrofobicidad debido a la disminución de la solvatación [23].

Una de las aplicaciones en las que ha tomado auge gracias a las características antes mencionadas es en la remoción, llamando la atención de investigadores por sus propiedades como baja presión de vapor, alta estabilidad térmica y otras más. Por esto, se han diseñado LI con alta hidrofobicidad para facilitar su remoción después de entrar en contacto con los contaminantes en agua [24].

1.1. Marco teórico

1.1.1. Propiedades físico-químicas

■ *Punto de fusión*

El punto de fusión es la temperatura a la que un sólido pasa a líquido a cierta presión. En este punto, la fase sólida y la líquida llegan a un equilibrio, y la energía suministrada se utiliza para romper las fuerzas intermoleculares que mantienen la estructura sólida. Los factores que afectan al punto de fusión son:

- **Fuerzas intermoleculares:** Interacciones intermoleculares como los puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y fuerzas dipolo-dipolo afectan al punto de fusión. A mayor el número de estas interacciones en la molécula, mayor el punto de fusión.
- **Simetría Molecular (Regla de Carnelley¹):** Hace referencia a que las moléculas con mayor simetría tienden a tener un punto de fusión mayor, esto debido a que en estado sólido, las moléculas tienen un mejor empaquetamiento por lo que es propicio a que se formen en mayor medida sólidos cristalinos más estables.
- **Masa molecular:** Entre moléculas del mismo grupo químico (metales del mismo grupo o moléculas orgánicas con el mismo grupo funcional) a mayor peso molecular, implica un incremento en el punto de fusión.
- **Estructura cristalina:** El polimorfismo de una misma molécula produce distintos puntos de fusión para cada forma cristalina [26].

■ *pH*

El pH es la medida de la actividad de los iones de hidrógeno en solución, que indica su nivel de acidez o alcalinidad. Se define matemáticamente como en la ecuación 1.

$$pH = -\log(a_H) \quad (1)$$

El pH se basa en una escala logarítmica que varía de 0 a 14 en medio acuoso, donde un pH menor a 7 indica una solución ácida, un pH de 7 indica una solución neutra y un pH mayor a 7 indica una solución básica. Algunos de los principales factores que afectan al pH son:

- **Concentración de los iones hidrógeno:** Un aumento de la concentración, disminuye el valor de pH; por otro lado, al disminuir la concentración el aumenta el pH.

¹Establecida por Thomas Carnelley en 1882 [25].

- **Temperatura:** Afecta la disociación de las especies en sus pares iónicos. El aumento de temperatura generalmente disminuye el pH debido a que las especies en solución tienen una mayor disociación.
- **Fuerza iónica y actividad:** La presencia de otras especies iónicas diferentes a H^+ o OH^- , modifican la actividad iónica de la solución por lo cual afecta a la medición del pH [27].

■ **Solubilidad**

La solubilidad es la cantidad máxima a la que una sustancia se disuelve en un solvente a una temperatura y presión determinadas. Se expresa generalmente en moles por litro (M, molaridad) o gramos por litro (g/L). Factores que afectan este parámetro son los siguientes:

- **Temperatura:** Para sólidos, el aumento de temperatura es benéfico ya que aumenta la disociación. Caso contrario a los gases, la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura.
- **Presión:** Este parámetro afecta principalmente a los gases en solución. Al aumentar la presión, la solubilidad incrementa; esto de acuerdo a la ley de Henry².
- **pH:** Este factor afecta principalmente a sales y compuestos iónicos. Dependiendo del pH en el que se encuentre la solución, el analito será más o menos soluble. Esto se debe a que la especiación química³ de diversos analitos dependen del pH.
- **Naturaleza del soluto y disolvente:** La polaridad de los solventes utilizados para disociar al soluto es parte importante ya que "lo similar disuelve lo similar". Por lo que sustancias polares se disuelven mejor en disolventes polares, mientras que sustancias apolares se disuelven mejor en disolventes apolares.
- **Presencia de otras sustancias:** Puede deberse a efectos de saturación, formación de complejos o reacciones químicas que afecten la solubilidad [28].

1.1.2. Líquidos iónicos

Estos materiales son sales que permanecen en estado líquido a temperatura ambiente o sales sólidas con punto de fusión menor a 100 °C. A diferencia de las sales tradicionales, que suelen tener altos puntos de fusión, los líquidos iónicos están compuestos por cationes orgánicos voluminosos y aniones inorgánicos más pequeños o viceversa, lo que reduce la fuerza de atracción entre los iones y da lugar a una baja temperatura de fusión.

²Establece que la cantidad de un gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial de ese gas sobre la solución, a temperatura constante.

³Se refiere a la distribución y forma en la que los elementos e iones compuestos se encuentran en un entorno.

■ *Propiedades de los líquidos iónicos*

- **Baja presión de vapor:** Son materiales poco volátiles, lo que los hace estables frente a la exposición al medio ambiente en comparación con los disolventes orgánicos tradicionales.
- **Alta estabilidad térmica:** Algunas de estas sales pueden ser estables hasta 300 °C, lo que permite su uso en ambientes con altas temperaturas.
- **Alta conductividad eléctrica:** Al ser compuestos iónicos, son conductores de electricidad, lo que los hace útiles en aplicaciones electroquímicas.
- **Versatilidad de diseño:** Estos materiales pueden ser modificados a conveniencia según la aplicación que se les quiera dar. Se puede ajustar la polaridad y solubilidad de la molécula en función de la modificación del catión y el anión por los cuales están compuestos estos materiales.

■ *Clasificación*

Los líquidos iónicos están formados por un catión orgánico y un anión, cuya combinación influye directamente en sus propiedades físicas y químicas. Por ello, se pueden clasificar según su composición iónica.

- **Según el catión:** Los más comunes incluyen imidazolio, piridinio, amonio cuaternario, fosfonio y sulfonio. Su estructura se presenta en la Figura 1.1.

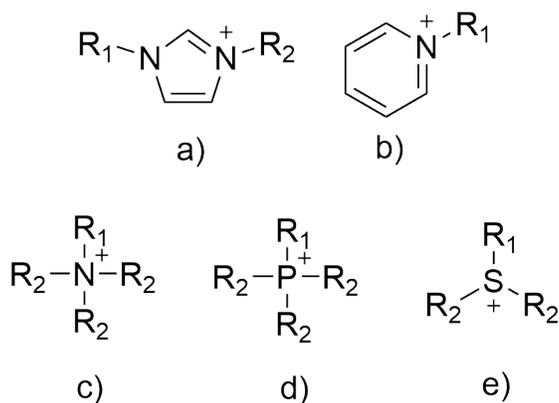


Figura 1.1: Cationes más comunes para líquidos iónicos; a) Imidazolio; b) Piridinio; c) Amonio; d) Fosfonio; e) Sulfonio.

- **Según el anión:** Pueden contener halogenuros como cloruro o bromuro, provenientes de reacciones de cuaternización, o aniones perfluorados como $[\text{BF}_4]^-$ y $[\text{PF}_6]^-$, que les otorgan estabilidad térmica y química. También existen líquidos iónicos con aniones como bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[\text{Tf}_2\text{N}]^-$), altamente hidrofóbicos. Por otro lado, los líquidos iónicos con aniones carboxilatos, como el acetato y el formiato, se consideran más amigables con el medio ambiente debido a su biodegradabilidad.

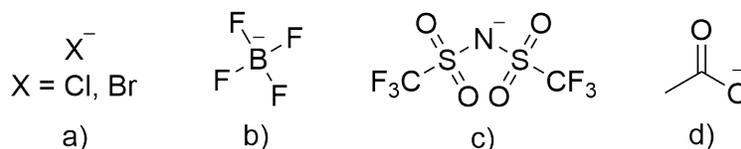


Figura 1.2: Aniones más comunes para líquidos iónicos; a) Halogenuros; b) Tetrafluoroborato; c) Bis(trifluorometilsulfonil)imida; d) Acetato.

Desde su descubrimiento, los líquidos iónicos han evolucionado en distintas generaciones, adaptándose a necesidades industriales y ambientales específicas:

- **Primera generación:** Se centró en líquidos iónicos utilizados como disolventes en procesos químicos. Aunque eran efectivos, algunos presentaban toxicidad y poca biodegradabilidad. Esta generación abarca de antes de 1990 hasta el 2000.
- **Segunda generación:** Diseñados para aplicaciones más especializadas, como catálisis y almacenamiento de energía, con mejoras en estabilidad y eficiencia. Estos materiales fueron diseñados del año 2000 al 2010.
- **Tercera generación:** Se enfocan en aplicaciones biomédicas y farmacéuticas, con menor toxicidad y mayor compatibilidad ambiental. La tendencia del diseño de estos materiales con estas características empezaron del año 2010 a la actualidad [29–31].

■ *Síntesis*

Las siguientes reacciones se ven involucradas en la obtención de líquidos y sales iónicas.

- **Sustitución Nucleofílica Bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$)**

La reacción de sustitución nucleofílica en líquidos iónicos es un proceso en el que un nucleófilo reemplaza a un grupo saliente en una molécula disuelta en un medio. El mecanismo de esta reacción ocurre en un solo paso con un ataque nucleofílico simultáneo a la salida del grupo saliente, resultando en inversión de configuración en el carbono donde ocurre la reacción (Figura 1.3).

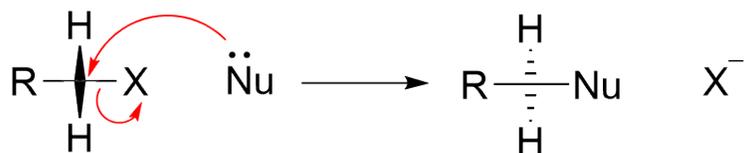


Figura 1.3: Mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular.

Para que una reacción S_N2 se lleve a cabo de manera eficiente, es fundamental considerar una serie de variables que influyen en la velocidad y viabilidad del proceso.

- Estructura del sustrato: El acceso del nucleófilo al carbon que sufrirá la S_N2 debe estar lo menos obstaculizado posible. Los sustratos primarios son los idóneos para este tipo de reacción, mientras que los sustratos secundarios pueden reaccionar, aunque a menor velocidad y los sustratos terciarios son inviables debido al impedimento estérico.
- Naturaleza del nucleófilo: La reacción requiere un nucleófilo fuerte que ataque de manera concertada. Los nucleófilos cargados negativamente, como el ion hidróxido (OH^-), cianuro (CN^-) o sulfuros (RS^-), son más reactivos que sus versiones neutras como el agua o el amoniaco.
- Grupo saliente: Un buen grupo saliente es aquel que, después de ser expulsado durante la reacción, genera una especie estable. Los mejores grupos salientes son los halogenuros en el orden de $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. En cambio, grupos como el fluoruro (F^-), el ion amida (NH_2^-) o el ion hidroxilo (OH^-) son malos grupos salientes debido a su baja o nula estabilidad una vez liberados en la reacción.
- Disolvente: Para favorecer la S_N2 , se recomienda usar disolventes polares apróticos, como el acetonitrilo, el dimetilsulfóxido (DMSO) o la acetona, ya que no interaccionan con el nucleófilo y permiten que ataque con mayor facilidad. Por otro lado, los disolventes polares próticos, como el agua o los alcoholes, reducen su reactividad y ralentizan la reacción.
- Concentración: La reacción sigue una cinética de segundo orden, lo que significa que su velocidad depende de la concentración del nucleófilo y el sustrato. Así que aumentando la cantidad de cualquiera de los dos favorece la rapidez del proceso [32, 33].

• Metátesis

La reacción de metátesis es un tipo de reacción química en la que se produce un intercambio de fragmentos entre dos compuestos, formando nuevos productos sin que haya un cambio en los estados de oxidación de los elementos involucrados. Este proceso

implica la ruptura y formación de enlaces químicos, lo que permite la recombinación de los reactivos en diferentes combinaciones [34]. Esta reacción es también conocida como reacción de desplazamiento doble que está representada en la Figura 1.4.



Figura 1.4: Ejemplo de reacción de metátesis.

1.1.3. Técnicas de caracterización

■ *Resonancia magnética nuclear (RMN)*

La RMN es una técnica espectroscópica que permite estudiar la estructura de las moléculas a través de la interacción de los núcleos atómicos con un campo magnético externo. Se utiliza ampliamente para la elucidación estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos.

• **¿Cómo funciona?**

Cuando los núcleos de ciertos isótopos (como ^1H y ^{13}C o cualquier otro núcleo con espín diferente de cero y preferentemente menor a 1/2) se someten a un campo magnético externo con una radiofrecuencia específica, pueden alinearse con el campo o en contra de él, produciendo distintos niveles de energía para generar una señal que es registrada y analizada obteniendo así información estructural del compuesto.

• **Desplazamiento químico (δ)**

El desplazamiento químico es la diferencia entre la frecuencia de resonancia de un núcleo y una referencia estándar (generalmente tetrametilsilano, TMS). Se representa en partes por millón (ppm) y depende del entorno químico del núcleo, lo que permite la diferenciación de grupos funcionales y su entorno en una molécula.

La interacción entre estos factores determina si una señal se observa a un campo magnético mayor (valores más bajos de δ) o menor (valores más altos de δ).

Uno de los principales factores que influye en el desplazamiento químico es la densidad electrónica alrededor del núcleo. Los electrones generan un campo magnético que protegen al núcleo del campo magnético externo. Cuando un núcleo está rodeado por una alta densidad electrónica, su señal aparecerá desplazada hacia la derecha del espectro. En cambio, si la densidad electrónica es baja debido a la presencia de grupos electronegativos o enlaces con átomos altamente electronegativos, el núcleo estará expuesto y su señal se desplazará hacia la izquierda.

La electronegatividad de los átomos cercanos también juega un papel importante. Elementos como oxígeno, nitrógeno, flúor o cloro atraen los electrones hacia sí mismos, reduciendo la protección del núcleo vecino y desplazando su señal a valores de δ más altos.

Otro factor importante es la hibridación del carbono al que está unido el núcleo en estudio. Los protones ligados a carbonos sp^3 , como en los alcanos, tienen desplazamientos bajos en comparación con los que están unidos a carbonos sp^2 en alquenos o anillos aromáticos. Esto se debe a la desprotección causada por la resonancia de electrones π .

Finalmente, los puentes de hidrógeno pueden modificar el desplazamiento químico. Los protones de grupos hidroxilo ($-OH$) o amino ($-NH_2$) experimentan variaciones en sus valores de δ dependiendo de la concentración y el solvente utilizado, ya que forman puentes de hidrógeno que alteran la densidad electrónica [35–37].

■ ***Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF)***

La espectroscopía IR-TF es una técnica utilizada para identificar grupos funcionales mediante la absorción de radiación infrarroja.

• **¿Cómo funciona?**

Se basa en que los enlaces químicos de las moléculas pueden vibrar de diferentes maneras cuando absorben energía en el rango del infrarrojo. Cuando un haz de luz infrarroja atraviesa una muestra, ciertos enlaces químicos absorben energía en longitudes de onda específicas. Estas vibraciones se clasifican en estiramientos (cuando los átomos se alejan y acercan entre sí a lo largo del enlace) y deformaciones (cuando los átomos cambian su ángulo de enlace sin alterar la distancia entre ellos). Cada tipo de vibración ocurre en una región específica del espectro infrarrojo, lo que permite identificar los grupos funcionales presentes en una molécula.

• **Número de onda, transmitancia e identificación de grupos funcionales**

La interacción de la radiación con una molécula permite identificar los diferentes grupos funcionales presentes en su estructura. Se basa en la relación entre el número de onda, la transmitancia y la capacidad de ciertos enlaces químicos para absorber energía infrarroja en rangos específicos del espectro electromagnético.

El número de onda representa la cantidad de ciclos de onda por centímetro e implica que cuanto mayor sea el número de onda, mayor será la energía de la radiación absorbida.

La transmitancia, por otro lado, es la cantidad de luz infrarroja que pasa a través de la muestra sin ser absorbida. Se expresa en porcentaje, donde valores altos indican que la mayoría de la radiación no ha sido absorbida por la molécula; caso contrario para valores de transmitancia bajos, señala que la muestra ha absorbido energía a esa frecuencia y en

los espectros se ven representados como bandas. Cada banda en el espectro corresponde a una vibración molecular específica, permitiendo identificar los grupos funcionales de la molécula [35, 36, 38].

■ ***Espectrometría de masas de alta resolución (EM-AR)***

La EM-AR es una técnica que permite la determinación precisa de la masa exacta de los iones en una muestra, lo que facilita la identificación de compuestos con exactitud.

• **¿Cómo funciona?**

Esta técnica determina la composición y estructura de los compuestos mediante la medición de la relación masa/carga (m/z) de los iones generados a partir de una muestra.

• **Instrumentación**

Una vez dentro del espectrómetro, la muestra es sometida al proceso de ionización. En este proceso, las moléculas neutras se transforman en iones cargados. Existen diversas técnicas de ionización; entre las más utilizadas se encuentran:

- Impacto electrónico: Un haz de electrones de alta energía colisiona con la molécula, provocando la pérdida de un electrón y generando un ion molecular junto con sus correspondientes patrones de fragmentación.
- Electrospray (ESI⁴): Consiste en la nebulización de la muestra en un campo eléctrico, formando iones en solución.
- Ionización por desorción láser asistida por matriz (MALDI⁵): Un láser excita la muestra mezclada con una matriz, facilitando la formación de iones con mínima fragmentación.

Una vez ionizados, los iones son guiados hacia un analizador, donde se separan en función de su m/z . Existen diferentes tipos de analizadores según la precisión y resolución deseadas:

- Cuadrupolo: Cuatro barras metálicas generan un campo eléctrico que permite filtrar los iones en función de su m/z .
- Tiempo de vuelo (TOF⁶): Los iones son acelerados en un campo eléctrico y su tiempo de llegada al detector se usa para calcular su masa.

Finalmente, se mide la intensidad y se convierten las señales en un espectro de masas, donde cada pico representa un ion con un valor específico de m/z [35, 37, 38].

⁴Proveniente de sus siglas en inglés, *Electrospray Ionization*.

⁵Proveniente de sus siglas en inglés, *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*.

⁶Proveniente de sus siglas en inglés, *Time Of Flight*.

1.1.4. Adsorción

La adsorción es un proceso físico o químico mediante el que materiales llamados adsorbentes, tienen la capacidad de retener en su superficie las moléculas de una sustancia contenida en un fluido (gas o líquido). Este fenómeno ocurre debido a interacciones intermoleculares, como fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones químicas específicas entre el adsorbente y las moléculas adsorbidas.

■ *Factores que afectan al proceso*

- **Naturaleza del adsorbente y adsorbato:** Los materiales con una estructura porosa o con una mayor área superficial tienen la capacidad de ofrecer más sitios activos, lo que facilita y acelera el proceso.
- **Temperatura:** Modifica la velocidad de adsorción. En procesos endotérmicos, un aumento de temperatura suele favorecer la adsorción, permitiendo una mayor interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Para el caso de procesos exotérmicos, el aumento de temperatura disminuye el número de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato.
- **pH y concentración inicial de adsorbato:** Estos parámetros influyen en la afinidad entre las moléculas adsorbidas y el adsorbente, pudiendo potenciar o reducir la eficacia del proceso de adsorción dependiendo de la composición química del sistema.

■ *Cinética*

La cinética describe la velocidad en que las moléculas de un adsorbato son retenidas en la superficie de un adsorbente. Es el estudio del tiempo que tarda un sistema en alcanzar el equilibrio y los mecanismos involucrados.

• **Pseudo-primer orden**

Se basa en la ecuación de Lagergren y establece que la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de sitios disponibles en el adsorbente (ecuación 6). Físicamente, el adsorbato se une rápidamente a los sitios disponibles, pero conforme se van ocupando, la velocidad de adsorción disminuye de manera exponencial hasta alcanzar el equilibrio. Este modelo ha sido relacionado con sistemas en los que la adsorción ocurre por interacciones físicas débiles (fisorción).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (2)$$

- **Pseudo-segundo orden**

Considera que la velocidad de adsorción está relacionada con el cuadrado de la cantidad de adsorbato disponible en la solución (ecuación 7). Su interpretación física esta relacionada con que la adsorción se rige por una reacción química superficial, donde los electrones o enlaces químicos juegan un papel fundamental (quimisorción). Este modelo predice que la adsorción es más rápida al inicio, pero en lugar de desacelerarse exponencialmente, la velocidad sigue dependiendo del número de sitios activos y la concentración del adsorbato en la solución.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

- **Isotermas de adsorción**

Las isotermas de adsorción son representaciones matemáticas y gráficas que describen cómo varía la cantidad de adsorbato retenido en la superficie de un adsorbente en función de su concentración, manteniendo la temperatura constante. Estas curvas permiten comprender la capacidad de adsorción de un material y los mecanismos que rigen el proceso de captura de moléculas en su superficie. A través de ellas, es posible determinar la eficiencia del material adsorbente, su selectividad hacia ciertas sustancias y la distribución de los sitios activos disponibles en su superficie.

- **Langmuir**

Este modelo asume que la adsorción ocurre sobre una superficie homogénea con una cantidad definida de sitios activos, donde cada sitio puede retener solo una molécula de adsorbato (formación de monocapa). También supone que no hay interacciones entre moléculas adsorbidas y que todos los sitios son equivalentes en términos de energía de adsorción. Representa procesos en los que la adsorción es limitada por la saturación de la superficie.

- **Freundlich**

Este modelo empírico se basa en la adsorción sobre una superficie heterogénea con diferentes tipos de sitios activos y energías de adsorción. Permite la adsorción en múltiples capas y considera que la afinidad del adsorbato por el adsorbente puede disminuir a medida que se incrementa la cobertura superficial. Describe procesos en los que la adsorción ocurre en superficies con una distribución heterogénea de sitios activos, donde algunos sitios tienen una mayor afinidad por el adsorbato que otros.

1.1.5. Agregado supramolecular

Un agregado supramolecular es aquella estructura que está conformada por la asociación de varias moléculas unidas por interacciones específicas y no covalentes, que posee propiedades diferentes a las de sus componentes individuales. Por mencionar algunas de las interacciones mediante las que se forman estos agregados supramoleculares, están las ión-ión (electroestáticas), enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, dipolo-dipolo y las interacciones π [39].

Las interacciones π refieren a interacciones no covalentes que involucran sistemas electrónicos π , como los anillos aromáticos. Estas interacciones pueden ser de diferentes tipos:

- **Interacciones catión- π :** Se dan entre un catión (como un ion de metal alcalino o un grupo amonio) y un sistema π , como un anillo de benceno. Estas interacciones son más fuertes que otras interacciones aromáticas, como π - π o CH- π , debido a su origen electrostático e inductivo (Figura 1.5).

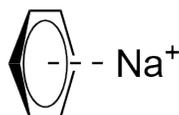


Figura 1.5: Ejemplo de interacción catión- π .

- **Interacciones π - π :** Se producen entre dos sistemas aromáticos o π -conjugados y están gobernadas principalmente por fuerzas de dispersión (Figura 1.6).

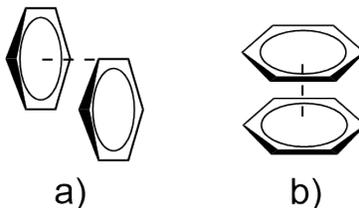


Figura 1.6: Ejemplo de interacción π - π ; a) Tipo desfasada b) Tipo eclipse apilado.

- **Interacciones CH- π :** Ocurren entre un enlace C-H y un sistema π , con una contribución mayor de fuerzas de dispersión que de interacciones electrostáticas (Figura 1.7).

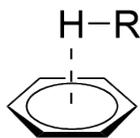


Figura 1.7: Ejemplo de interacción CH- π .

1.1.6. Parámetros termodinámicos

- **Entalpía (ΔH)**

Es la cantidad de calor en un sistema cuando se mantiene a presión constante. Si una reacción química libera calor, su entalpía disminuye (es exotérmica). Si absorbe calor, la entalpía aumenta (es endotérmica).

- **Entropía (ΔS)**

Es una medida del "desorden". Cuanto mayor es la entropía, más desordenado está el sistema. Un proceso espontáneo generalmente tiende a aumentar la entropía.

- **Energía libre de Gibbs (ΔG)**

Indica si una reacción química puede ocurrir de manera espontánea. Si su valor es negativo, la reacción ocurre por sí sola; si es positivo, necesita un aporte de energía externa para suceder [40, 41].

1.1.7. Espectrofotometría de UV-Vis

- **¿Cómo funciona?**

La espectrofotometría UV-Vis se basa en la absorción de radiación en las regiones del ultravioleta (200-400 nm) y el visible (400-800 nm) del espectro electromagnético. Cuando un haz de luz atraviesa una muestra, ciertas longitudes de onda son absorbidas en función de la estructura electrónica de la sustancia. Esto permite identificar compuestos y determinar su concentración en solución.

- **Ley de Lambert-Beer**

Es la relación matemática entre la absorbancia de una sustancia y su concentración en solución. Se expresa como:

$$A = \epsilon cl$$

Donde: - A es la absorbancia (Unidades arbitrarias). - ϵ es el coeficiente de absorción molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que depende de la sustancia y la longitud de onda seleccionada. - c es la concentración (mol/L). - l es la longitud del camino óptico (cm) o el grosor de la celda de muestra [38,41,42].

1.2. Estado del arte

En 2016, Kermanioryani y colaboradores realizaron la evaluación de tres LI, los cuales se representan en la Figura 1.8, incorporando tres tipos de grupos aromáticos al anillo de imidazolio como 1-butil-3-benzoimidazolio, 1-butil-2-fenilimidazolio, 1-bencil-3-butylimidazolio, todos con el contraión bis(trifluorometanosulfonil)imiduro para la remoción de azul de metileno en soluciones acuosas sin ajuste de pH (hasta 1500 ppm). Los resultados obtenidos mediante COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvent) indicaron que los grupos aromáticos tienen un efecto significativo en la extracción del colorante mediante las interacciones $\pi - \pi$ de los LI y la estructura aromática del azul de metileno [43].

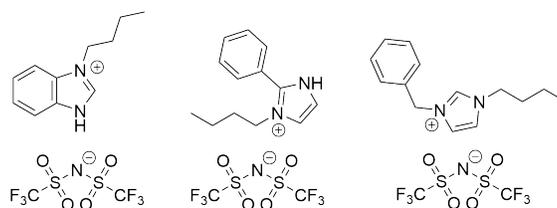


Figura 1.8: LI evaluados en la remoción de azul de metileno y sus interacciones $\pi - \pi$.

En 2023, Ullah y colaboradores, realizaron la extracción de carmín alizarina en medio acuoso mediante LI hidrofóbicos compuestos de trioctilamonio como catión y diferentes aniones como 4-*tert*-butilbenzoato, 4-fenilbutanoato, 3,4-dimetilbenzoato, 2-naftaato, salicilato y nonanedioato. De todos estos LI, el de mayor eficiencia fue el nonanedioato de trioctilamonio, representado en la Figura 1.11, donde los parámetros de relevancia fueron pH inicial del colorante en solución ($\text{pH} = 4$), tiempo de contacto (1-5 min), relación LI:colorante (10:1 mL), concentración del colorante (1000 mg/L), temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) y efecto de la adición de NaCl (no afectó significativamente). Se extrajo más del 90% del colorante de la fase acuosa a la fase con el LI en todos los experimentos [44].

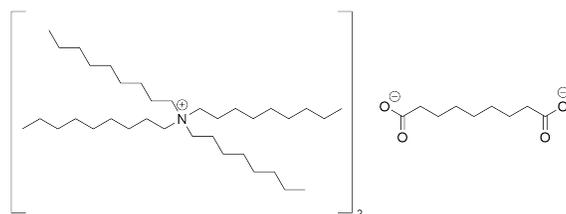


Figura 1.9: Estructura de nonanedioato de trioctilamonio.

La familia de los LI de *N,N*-alquileo bis(*N'*-alquilimidazolio) ha sido sintetizada y reportada en diversos artículos, reportando principalmente propiedades fisicoquímicas y algunas aplicaciones, como se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Reportes de LI dicatiónicos de diimidazolio

Nombre	Hexafluorofosfato de 3,3'-(butano-1,4-diil)bis(1-metil-1H-imidazol-3-io)	Hexafluorofosfato de 3,3'-(butano-1,4-diil)bis(1-butil-1H-imidazol-3-io)	Hexafluorofosfato de 3,3'-(hexano-1,6-diil)bis(1-metil-1H-imidazol-3-io)	Hexafluorofosfato de 3,3'-(hexano-1,6-diil)bis(1-butil-1H-imidazol-3-io)
Estructura				
No. CAS	881682-25-3	1228172-65-3	320610-48-8	2236568-40-2
Propiedades fisicoquímicas	Sólido blanco P.F.= 348.71 K, ΔH= 28.243 kJ/mol, soluble en 2-butanona.	Sólido blanco P.F.= 324.75 – 326.25 K.	Sólido ceroso blanco, P.F.= 399.15 – 407.15 K, inmisible en agua y heptano.	Sólido ceroso blanco.
Reporte	Síntesis, caracterización y aplicación en catálisis.	Síntesis, caracterización y aplicación en catálisis.	Estudio de propiedades electroquímicas, tribológicas, térmicas, simulación molecular y catálisis.	Aplicación en catálisis.
Referencia(s)	[44–51]	[48,52,53]	[48,54–56]	[52]

Pan y colaboradores en 2021 obtuvieron dos nuevos LI a base de Cu-BTC (Tricarboxilato de benceno; BTC por sus siglas en inglés) modificando el Cu-BTC con bromuro de 3,3'-(butano-1,4-diil)bis(1-metil-1H-imidazol-3-io) y bromuro de 3,3'-(butano-1,4-diil)bis(1-vinil-1H-imidazol-3-io), presentados en la Figura 5, para mejorar el efecto de adsorción de CO₂ del Cu-BTC. A manera general, el LI/Cu-BTC tiene un efecto de adsorción mayor al del material original debido a la

estructura del LI y a los nuevos sitios activos producidos por los enlaces de hidrógeno añadidos. Se estudiaron variables como tiempo (17 min), dosis de adsorbente ($44.93 \text{ mmol g}^{-1}$) y concentración de CO_2 para observar sus efectos en la adsorción, optimizando el proceso y obteniendo como resultado un incremento en la adsorción de 114.7% con $[\text{C4}(\text{vim})_2]\text{Br}_2$ con respecto al Cu-BTC que corresponde con un valor de $20.93 \text{ mmol g}^{-1}$ [58].

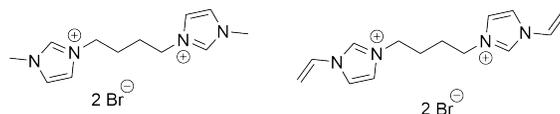


Figura 1.10: LI modificadores del Cu-BTC.

Hassan y colaboradores en 2022, sintetizaron cinco disolventes eutécticos profundos (DES, por sus siglas en inglés) utilizando trioctilfosfina, trihexilfosfina y trihexilamina como receptores de enlaces de hidrógeno y ácido salicílico y ácido malónico como donadores de enlaces de hidrógeno para la remoción de AM. De estos DES, el que realizó la mayor remoción fue la combinación de trioctilfosfina-ácido salicílico, presentada en la Figura 3, a una relación molar de 1:1. También se optimizó el efecto del pH ($\text{pH} = 6$), tiempo de contacto (5 min), concentración inicial de AM (200 mg dm^{-3}), relación volumétrica (1:10 solución de AM:DES), temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) y fuerza iónica (no afectó significativamente). Se extrajo 99.3% del AM, siendo más eficiente que otros LI reportados [59].

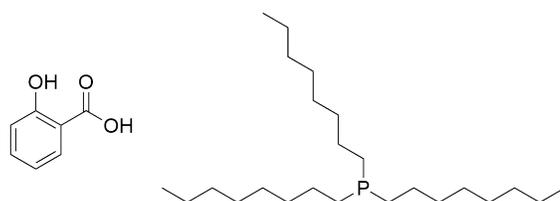


Figura 1.11: Componentes del DES (trioctilfosfina der. y ácido salicílico izq.).

Los LI con estructuras basadas en sistemas aromáticos como los anillos de imidazol, tienen un efecto significativo en la extracción de colorantes aromáticos como el azul de metileno, por lo que se podría utilizar esta base estructural para LI en la remoción de colorantes aromáticos. La familia de los LI de *N, N*-alquileo bis(*N*'-alquilimidazolio) es una familia muy poco explorada donde solo se han reportado en su mayoría su síntesis, caracterización y ciertas aplicaciones de estos compuestos. De estas aplicaciones resalta la aplicación en la remoción de CO_2 , utilizado para mejorar el rendimiento de otros materiales como Cu-BTC en la remoción, donde se vio un incremento del 115% con respecto al material original, por lo que se podría decir que esta familia

de materiales presenta propiedades de adsorción de otros contaminantes además del CO_2 . Los LI actuales reportan remociones mayores a 90 % pero con valores de capacidad de adsorción bajos, donde factores como el pH, tiempo de contacto, relación LI:colorante, concentración de colorante, temperatura y efecto de NaCl son variables que afectan a la remoción, y al compararlo con otros materiales, aún existe una brecha en cuanto a eficiencia con respecto a los LI, por lo que existe un área de oportunidad para mejorar su rendimiento con respecto a otros materiales mediante el diseño de nuevos LI. Con toda la información antes mencionada, se propone utilizar cuatro LI dicatiónicos hidrofóbicos basados en *N, N*-alquilenos bis(*N'*-alquilimidazolio), presentados en la Figura 1.12, para evaluar la remoción de colorantes como azul de metileno (AM), sabiendo que los LI presentan sistemas aromáticos con propiedad adsorbente para la remoción de colorantes con sistemas aromáticos.

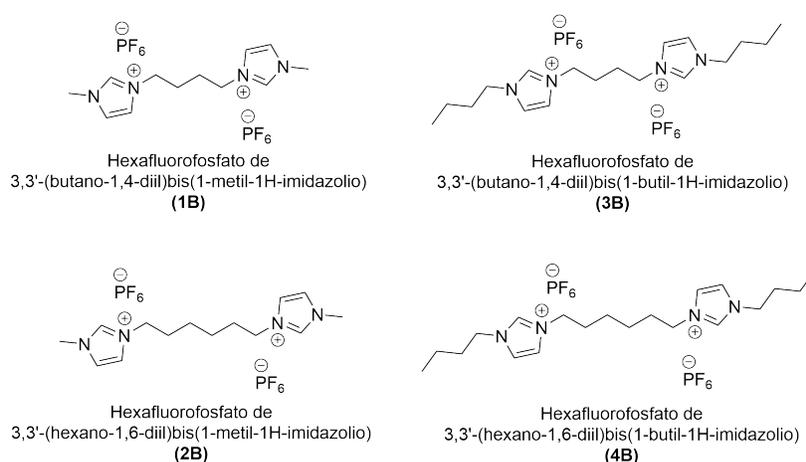


Figura 1.12: LI propuestos para la remoción de AM.

1.3. Aportación científica

LIDH como agentes de remoción de AM en agua.

1.4. Hipótesis

Al menos uno de los LIDH tiene capacidad de adsorción mayor al cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (150 mg g^{-1}).

1.5. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar cuatro LIDH como agentes de remoción de AM en medio acuoso.

1.6. Objetivos específicos

- Sintetizar los LIDH mediante una reacción de S_N2 y una reacción de metátesis con KPF_6 .
- Caracterizar los LI mediante espectroscopía FT-IR, RMN- 1H , RMN- ^{13}C , RMN- ^{31}P y espectrometría de masas.
- Evaluar y determinar la eficiencia de remoción de los colorantes y la capacidad de adsorción de los LIDH empleando espectrofotometría visible
- Optimizar el proceso de adsorción de los colorantes variando pH, tiempo y concentración inicial de colorante.
- Evaluar la desorción de los colorantes y determinar los ciclos de adsorción/desorción de los LI.

1.7. Metodología

1. Síntesis de los líquidos iónicos dicatiónicos (LID) mediante la reacción S_N2 .
2. Síntesis de los líquidos iónicos dicatiónicos hidrofóbicos (LIDH) mediante la reacción de metátesis con KPF_6 .
3. Caracterización de los LIDH mediante espectroscopía FT-IR, RMN- 1H , RMN- ^{13}C , RMN- ^{31}P y espectrometría de masas.
4. Determinación de la remoción de AM y la capacidad de adsorción de los LIDH empleando espectrofotometría visible.
5. Optimización del proceso de adsorción de AM variando pH, tiempo y concentración inicial de colorante.
6. Evaluación de la desorción de AM y determinar los ciclos de adsorción/desorción de los LIDH.

2. Materiales y métodos

2.1. Síntesis y caracterización de LIDH

A continuación se presenta en la Figura 2.1 la ruta general de síntesis de los LIDH y el procedimiento para obtener cada uno de ellos. Los reactivos que se utilizaron fueron 1-metilimidazol,

1-butimidazol, 1,4-dibromobutano, 1,6-dibromohexano y hexafluorofosfato de potasio, todos obtenidos de Sigma-Aldrich.

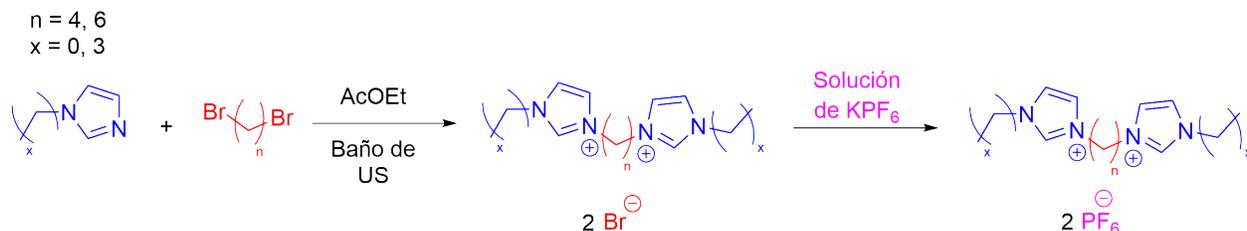


Figura 2.1: Ruta sintética de los LIDH

La reacción de cuaternización se llevó a cabo con 2 equivalentes de 1-R-imidazol y 1 equivalente de dibromoalcano. Se disolvió en acetato de etilo (concentración de 1 mol L^{-1} del producto) en un matraz Erlenmeyer y se colocó en un baño ultrasónico durante 8 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se decantó la fase orgánica, se lavó con acetato de etilo limpio y se dejó secar al vacío.

Al sólido seco se le añadió una solución de hexafluorofosfato con 2 equivalentes (concentración de 0.1 mol L^{-1} del producto) y se agitó en vórtex durante 30 minutos para llevar a cabo la reacción de metátesis. El precipitado resultante se filtró o decantó para su limpieza con agua desionizada.

Las estructuras se confirmaron mediante RMN de ^1H , RMN de ^{13}C y RMN de ^{31}P en un espectrómetro Bruker AvanceNEO de 500 MHz. Los desplazamientos químicos (ppm) se referenciaron al estándar interno tetrametilsilano y DMSO-*d*₆ como solvente.

Los análisis de espectrometría de masas de alta resolución se realizaron utilizando un HPLC/MS Q-TOF de la serie 6500 de Agilent con una fuente ESI, que operaba en modo de iones positivos y negativos.

En espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, las muestras se presionaron sobre un cristal ATR de diamante y todos los datos se registraron en un rango de 4000 a 650 cm^{-1} y se promediaron en 16 escaneos, utilizando un espectrómetro IR Perkin-Elmer Spectrum One.

2.2. Evaluación de la remoción

Para la evaluación de los LIDH se probaron diversas variables como el material, pH, tiempo, capacidad máxima de adsorción y número de procesos de adsorción. Las mediciones de concentración se realizaron mediante espectrofotometría visible con un espectrómetro Thermo Scientific Genesys 30 Vis a una $\lambda_{MAX} = 664 \text{ nm}$ (para AM) y $\lambda_{MAX} = 464 \text{ nm}$ (para NM); las respectivas curvas de calibración utilizadas se encuentran en la sección de anexos Figura A.10 y A.11.

La evaluación de los LIDH y pH se realizó utilizando 30 mL de una solución de colorante de 30 mg L^{-1} y 50 mg del LIDH a probar en un vaso de precipitado bajo agitación durante 2 horas. Se

midió la concentración final y se calculó el porcentaje de remoción (ecuación 4) y la capacidad de adsorción (ecuación 5) para realizar un ANOVA de dos factores entre el LIDH utilizado y el valor de pH para determinar si estos factores son significativos y luego definir el LIDH y pH óptimos (los niveles evaluados se encuentran en la Tabla 2.1). Para los tratamientos estadísticos realizados durante el proyecto se utilizó Excel, incluido en Microsoft Office 2021.

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_f} * 100 \quad (4)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (5)$$

Donde: C_i = concentración del colorante antes de la remoción, C_f = concentración del colorante después de la remoción, V = volumen en litros de la solución del colorante, m = masa del material adsorbente en gramos.

Tabla 2.1: Factores y sus niveles a evaluar en ANOVA de dos factores

Factores	Niveles			
pH	4	6	8	10
LIDH	1B	2B	3B	4B

Luego de determinar las variables anteriores, se determinó el tiempo óptimo (cinética), así como el tipo de adsorción (fisisorción o quimisorción), utilizando modelos de pseudo-primer orden (ecuación 6) y pseudo-segundo orden (ecuación 7).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Donde: q_e = capacidad de adsorción en equilibrio, q_t = capacidad de adsorción en el tiempo "t", k_1 y k_2 = constantes cinéticas para los procesos de adsorción de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, respectivamente, t = tiempo.

Una vez conocidos el LIDH, pH y tiempo, se calculó experimentalmente la capacidad máxima de adsorción y se determinó el mecanismo de adsorción (monocapa y multicapa) utilizando los modelos empíricos de Langmuir (ecuación 8) y Freundlich (ecuación 9).

$$\frac{C_0}{q} = \frac{1}{K_L q_{MAX}} + \frac{C_0}{q_{MAX}} \quad (8)$$

$$\log(q) = \log(K_f) + \frac{\log(C_0)}{n} \quad (9)$$

Donde: C_0 = concentración inicial del colorante, q = capacidad de adsorción, q_{MAX} = capacidad máxima de adsorción, K_L = constante del modelo de Langmuir, K_F = constante del modelo de Freundlich, n = intensidad/afinidad de adsorción.

Se determinaron los procesos de adsorción utilizando una solución de 30 mg L^{-1} , ajustando las variables antes mencionadas de tipo de LIDH, pH y tiempo. Terminado el proceso, no se realizó ningún tratamiento al material y se utilizó para el siguiente ciclo. El criterio tomado en cuenta fue una disminución de hasta 30% en la eficiencia de remoción o la pérdida del material adsorbente.

Finalmente, se realizó el análisis térmico del proceso de adsorción utilizando un baño de agua para controlar la temperatura y una solución de 30 mg L^{-1} , con ajustes a las variables previamente definidas: pH y tiempo. Los parámetros termodinámicos (energía libre, ΔG ; entalpía, ΔH ; entropía, ΔS) fueron estudiados mediante una estimación lineal utilizando las ecuaciones 10 y 11.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (11)$$

2.3. Disposición de residuos

En la Tabla no. 2.2 se presenta la disposición de residuos que se realizó durante la ejecución del proyecto, de acuerdo con el reglamento del departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L.

Tabla 2.2: Residuos generados

Residuo	Colector
Soluciones acuosas	A
Soluciones orgánicas no halogenadas	C
Extractos de diclorometano	D
Soluciones de colorantes	Colorantes y lugol

3. Resultados y discusión

3.1. Síntesis

La Tabla 3.1 resume los resultados de la síntesis de líquidos iónicos. La principal razón de la variación en el rendimiento global de la síntesis de líquidos iónicos se debe a la reacción de sustitución nucleofílica bimolecular [60]. Esta reacción tiene el mayor impacto en el rendimiento, ya que está influenciada por factores como la concentración de los reactivos, la temperatura y el disolvente utilizado. En este caso, el efecto del disolvente utilizado (acetato de etilo) alteró inicialmente el rendimiento debido a la cinética de la reacción, que requería un mayor tiempo de reacción y la solubilidad de los reactivos y productos en el medio [61].

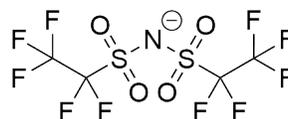
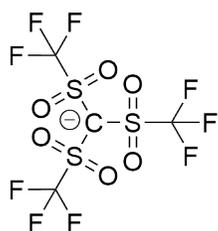
Tabla 3.1: Síntesis de LIDH

Código	R	n	Rendimiento global (%)
1B	Me-	4	46
2B	Me-	6	76
3B	Bu-	4	81
4B	Bu-	6	51

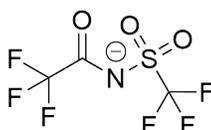
La caracterización de los cuatro LIDH se realizó por punto de fusión (P.F.), RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , EM-AR positivo $[(\text{C}_n(\text{R-im})_2)\text{PF}_6^+]^7$ y negativo $[\text{PF}_6^-]$ e IR-TF. La información de los espectros se encuentra en la sección de anexos Sección A.2.

De acuerdo a los resultados de caracterización de RMN, EM-AR e IR-FT se obtuvieron las moléculas planteadas en la síntesis, identificando cada una de las señales esperadas en los espectros. El principal parámetro para definir a un líquido iónico es su punto de fusión; en este caso, las moléculas 1B y 2B no se considerarían como LI, ya que son sólidos blancos con punto de fusión por arriba de $100\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que 3B y 4B sí, ya que 3B es una cera y 4B es líquido amarillo. Este fenómeno se puede atribuir a que las moléculas 3B y 4B tienen mayor número de interacciones débiles, menor momento dipolar y menor simetría en comparación con 1B y 2B [62]. Lo anterior aplica para la parte catiónica, mientras que el anión también juega una parte importante en el punto de fusión, ya que los iones pequeños con difusividad de la carga negativa que no forman puentes de hidrógeno bajan este parámetro. Ejemplo de iones con estas características son los perfluorados, como se muestran en la Figura 3.1, adicionalmente bajando la simetría de las moléculas [63].

⁷R = Me- o Bu-; n = 4 ó 6



Ion 2,2,2-trifluoro-N-(trifluorometilsulfonyl)amida Ion bis(perfluoroetilsulfonyl)amida



Ion tris(fluorometanosulfonyl)metanido

Figura 3.1: Ejemplos de iones perfluorados utilizados para la preparación de líquidos iónicos.

3.2. Azul de metileno

La curva de calibración utilizada para la medición de este colorante se encuentra en la sección de anexos Figura A.10.

Con base en los resultados obtenidos de la prueba de pH y LI que se muestran en la Figura 3.2, se observa que los cuatro materiales tienen una eficiencia de remoción mayor al 95 % en promedio. Los compuestos experimentaron pérdida total o parcial de la fase sólido/líquido al final del proceso de adsorción. Adicionalmente, el ANOVA de dos factores al 95 % de confianza confirmó que no hay diferencia significativa entre los LI y los diferentes niveles de pH; los resultados obtenidos del ANOVA se encuentran en la Tabla A.3 de anexos. Comparando otros informes, el pH es un factor importante para la remoción de AM y otros colorantes; para este material no es importante [64–66]. Por lo tanto, se decidió proceder con las pruebas posteriores sin considerar el control del pH.

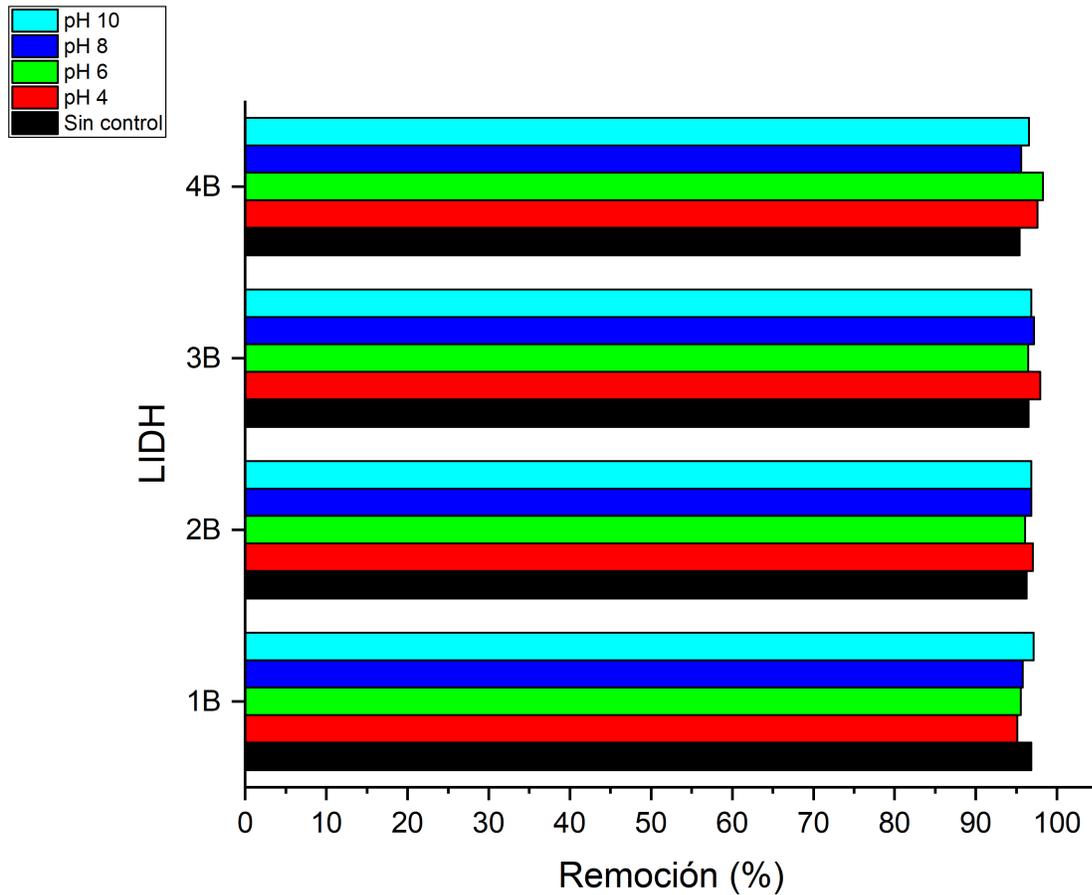


Figura 3.2: Resultados de la eficiencia de remoción de AM con 1B - 4B. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 2 horas bajo agitación.

Ya que mediante los resultados obtenidos en las anteriores pruebas de pH no existe diferencia significativa entre los materiales, se decidió utilizar el criterio del material que realice el proceso de adsorción en menor tiempo. Por ello, se realizaron las pruebas cinéticas para los cuatro materiales, además de elucidar cómo se da la interacción entre el colorante y los materiales mediante los modelos empíricos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

Los parámetros cinéticos se resumen en la Tabla 3.3. Los materiales tienen un comportamiento acorde a su hidrofobicidad, donde los materiales con mayor hidrofobicidad son más lentos para el proceso.

Tabla 3.2: Parámetros cinéticos de los LIDH para AM

Código	Orden	R ²	k	Q _{CAL} (mg g ⁻¹)	Q _{EXP} (mg g ⁻¹)	Tiempo (min)
1B	1er	0.0781	-0.0104	1.4390	13.3675	30
	2do	1.0000	0.3398	13.4702		
2B	1er	0.5659	0.0546	0.5659	15.4227	30
	2do	1.0000	0.3765	15.4426		
3B	1er	0.9386	0.1042	16.3582	16.1185	45
	2do	0.1919	-0.0107	4.4236		
4B	1er	0.9558	0.1117	12.0776	15.8278	45
	2do	0.2552	0.0103	11.1764		

Este fenómeno en la cinética se debe a la interacción entre el material y el medio, ya que a mayor hidrofobicidad se limita a adsorción interfacial. También, a mayor concentración de grupos hidrofóbicos, más débil es la interacción, ya que se encuentran en menor cantidad los sitios activos [67, 68].

Con la información resumida en la Tabla 3.3, también se infiere de dos formas el comportamiento del material mediante el ajuste lineal a alguno de los dos modelos, así como la aproximación de su valor de capacidad de adsorción calculado con el experimental.

Se observa que los materiales 1B y 2B interaccionan con el colorante mediante quimisorción. Esta implica la formación de un enlace en el que interactúan el adsorbente y el adsorbato, lo que sugiere la posibilidad de interacciones π - π entre los anillos aromáticos de los compuestos y el colorante, un mecanismo que se ha informado con otros colorantes, materiales y líquidos iónicos reportados [69–71]. Mientras que 3B y 4B realizan la adsorción del colorante de manera física, denominada fisicorción. Esto se puede deber principalmente a lo anteriormente comentado, la hidrofobicidad, la cual obliga al material a interactuar en la superficie de este mediante fuerzas de atracción electrostática entre el material y el colorante [72, 73].

La determinación del tiempo mínimo necesario para llegar al equilibrio de adsorción del material se determinó en base a la Figura 3.3. El tiempo mínimo seleccionado fue a partir de que la eficiencia de remoción no mostrara algún cambio por lo menos en 15 minutos. Entonces, para 1B y 2B se seleccionaron 30 minutos, mientras que para 3B y 4B se seleccionaron 45 minutos.

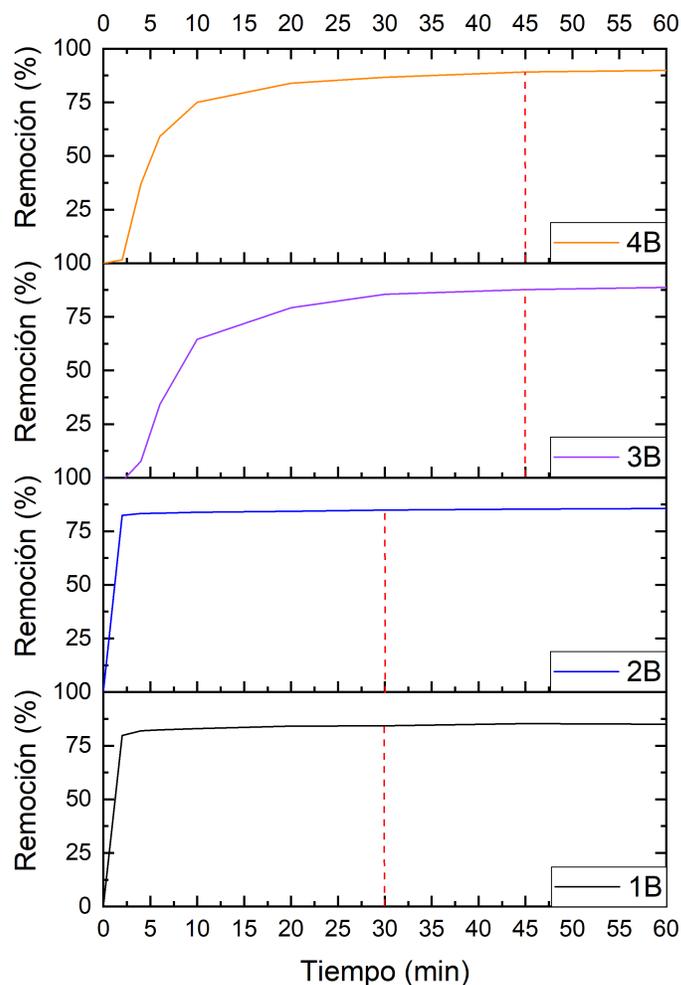


Figura 3.3: Cinética de remoción de AM con diferentes LIDH. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 1 hora bajo agitación.

De nuevo, no hubo una diferencia suficiente entre los materiales en cuanto al tiempo mínimo necesario para llegar al equilibrio de adsorción, por lo que, como último criterio para elegir solo uno de los cuatro materiales, se utilizó el porcentaje mínimo de pérdida de masa. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Figura 3.4 y se observa que los cuatro materiales solo pueden ser utilizados una sola vez, ya que el porcentaje de pérdida es alto.

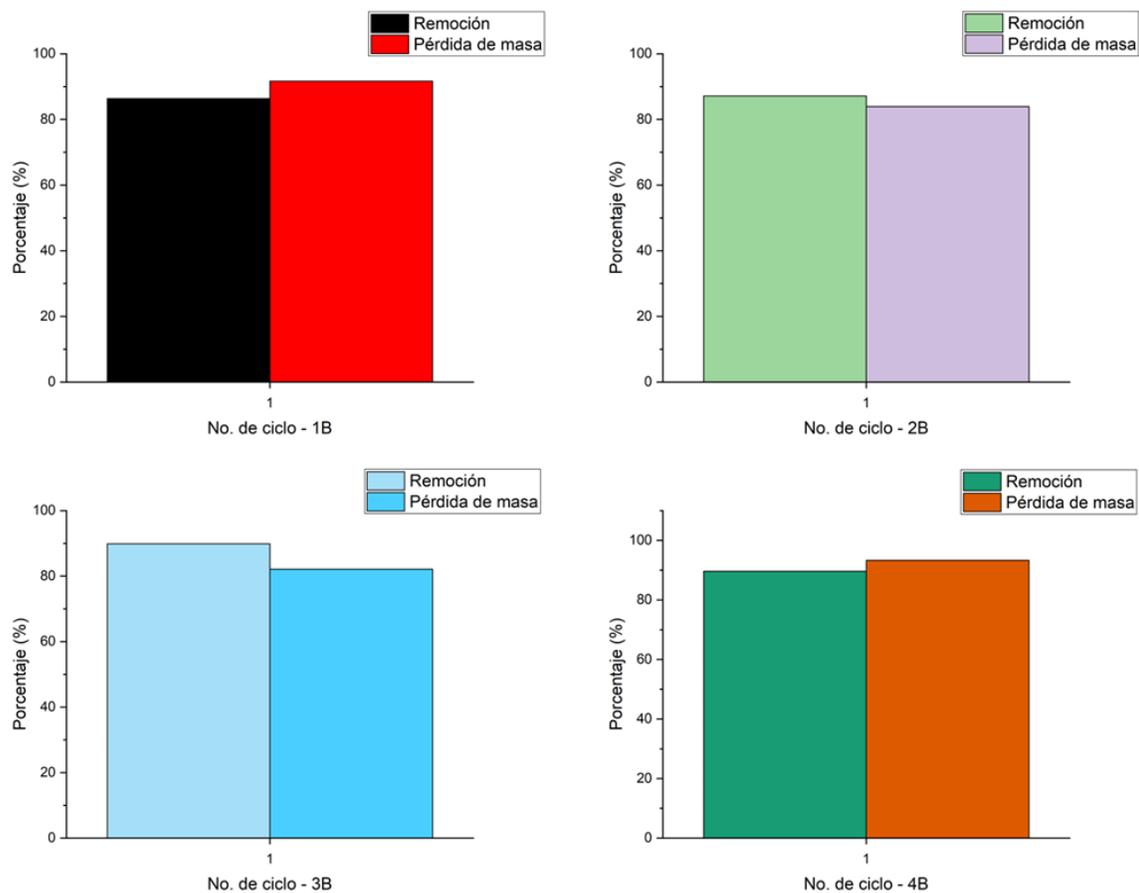


Figura 3.4: Prueba de ciclos de uso de los materiales para AM. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 45 minutos bajo agitación.

La pérdida del material durante el proceso se atribuye a la formación de un complejo debido a la interacción del material y el colorante. Esta interacción se observó mediante UV-Vis en la Figura 3.5. Ahí se observan diferentes transiciones electrónicas antes y después de la remoción, así como las del material analizado (1B). El barrido en el espectro UV-Vis del material se realizó a partir de una solución de 10 mg L^{-1} , ya que esta solución fue la concentración máxima a la que se logró preparar una solución homogénea, incolora y translúcida.

A partir de toda la información recopilada, se decidió utilizar el material con el menor costo de producción, es decir, el material 1B, para la determinación de la capacidad máxima de adsorción, así como para conocer el comportamiento del adsorbente y del adsorbato mediante los modelos de Langmuir y Freundlich.

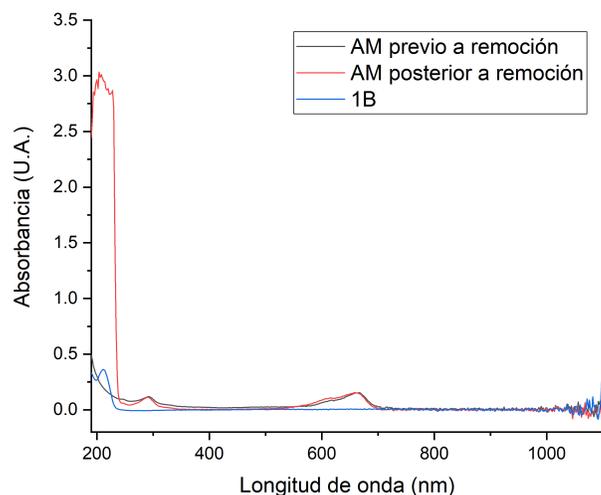


Figura 3.5: Barridos en el espectro UV-Vis en diferentes etapas del proceso de adsorción de AM. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 45 minutos bajo agitación.

En la Tabla 3.3 se encuentran los resultados obtenidos a partir de los diferentes modelos evaluados. El proceso tiene un ajuste mayor lineal al modelo de Freundlich, del cual se puede inferir el comportamiento del proceso, donde la adsorción se lleva a cabo en forma de multicapa y la capacidad máxima del material es 808 mg g^{-1} . Debido al valor de n , obtenido a partir de la ecuación de regresión lineal, se sabe que el proceso de remoción «no es favorable» debido a que $n < 1$.

Tabla 3.3: Parámetros de las isotermas de adsorción para AM

Material	Modelo	R^2	K	$Q_{MAX-CAL}$ (mg g^{-1})	N	$Q_{MAX-EXP}$ (mg g^{-1})
1B	Langmuir	0.5429	-0.0001	-5730	-	808.0
	Freundlich	0.9999	0.4479	-	0.9598	

A continuación se presentan de manera resumida los resultados de otros tipos de materiales utilizados en la remoción de AM en la Tabla A.1. Comparando este material con otros, como se muestra en la Tabla A.1 de anexos, el material tiene mayor capacidad de adsorción en comparación con otros líquidos iónicos y otros materiales como MOFs o carbón activado modificado, los cuales son conocidos por su gran capacidad de adsorción. Aparte de la capacidad de adsorción, también presenta otras ventajas y desventajas con respecto a los otros materiales. En la parte de ventajas, es que muchos de los materiales tienen que llevar a cabo el proceso de remoción a un pH determinado

para llegar a su máxima capacidad o que requieren más tiempo en comparación. La desventaja es que 1B no puede ser reutilizado, ya que se pierde durante el proceso de remoción, por lo cual esto representa un problema con respecto a los otros materiales que tienen de 3 a 5 ciclos de uso.

Para solucionar el problema del material durante el proceso de remoción, se decidió sintetizar una nueva variante del material denominada 5B (R = Bn-, n = 4) presentada en la Figura 3.6, la cual fue preparada a partir de 1-bencilimidazol y 1,4-dibromobutano.

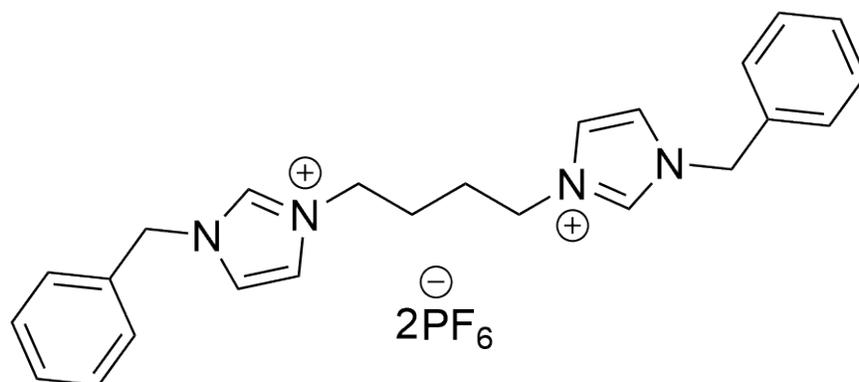


Figura 3.6: Estructura de 5B.

Se siguió la misma ruta sintética utilizada previamente (Figura 2.1) y la misma metodología de la cual se obtuvo la molécula con un rendimiento químico global de 63%. La información de los espectros se encuentra en la sección de anexos Sección A.2.

Gracias a las técnicas utilizadas se identificó que a partir de la síntesis se obtuvo el compuesto deseado. De igual manera que los compuestos 1B - 4B, factores como la concentración, tiempo y solvente son factores que afectan en la síntesis de este material. También a este material le afectan las fuerzas intermoleculares que tiene; el principal afectado es la disminución de fuerzas de Van der Waals, ya que el causante de esto son las cadenas laterales de bencilos [74]. Este efecto se observa en el aumento del punto de fusión a comparación con los 4 materiales originales.

Se prosiguió con la evaluación del pH, representado en la Figura 3.7, donde no hay diferencia significativa en la eficiencia de remoción entre los diferentes niveles de pH, pero sí hay una diferencia entre los cuatro materiales originales y la nueva variante. Todo esto se verificó mediante un ANOVA de dos factores al 95% de confianza; los resultados se encuentran en la Tabla A.4 de anexos.

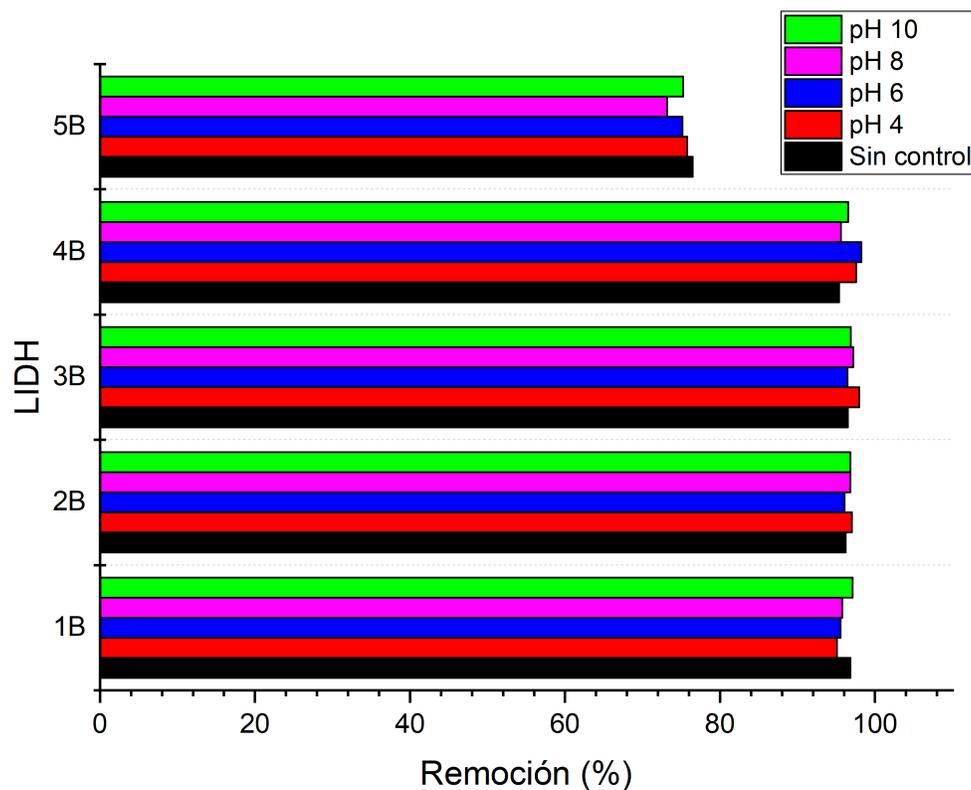


Figura 3.7: Resultados de la eficiencia de remoción de AM con 1B - 5B. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 2 horas bajo agitación.

A partir de los resultados de pH, se decidió no controlar este parámetro ya que es un factor que no afecta en el proceso y seguir con las pruebas cinéticas del proceso con la nueva variante para conocer si hay diferencia entre los materiales gracias al factor tiempo. Los resultados se encuentran recopilados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Parámetros cinéticos de 5B con AM

Código	Orden	R^2	k	$Q_{CAL} (\text{mg g}^{-1})$	$Q_{EXP} (\text{mg g}^{-1})$	Tiempo (min)
5B	1er	0.9810	0.0367	4.2210	11.9308	90
	2do	0.9998	0.0160	12.4234	-	

El proceso con la variante 5B tuvo una mayor aproximación lineal al modelo de pseudo-segundo

orden. Esto corresponde a que el modelo se comporta mediante la formación de un enlace químico (quimisorción); comparando este material con otros ya reportados, coincide con el líquido iónico bistriflamiduro de 1-bencil-3-butylimidazolio reportado por Kermanioryani y colaboradores, donde reportan que forman interacciones de π - π entre el líquido iónico y el azul de metileno [69].

A pesar de los resultados obtenidos, donde en un principio se observa que tiene una menor eficiencia en la remoción y mayor tiempo requerido, se prosiguió con pruebas de reúso para conocer así si es o no un buen candidato para sustituir a 1B y proseguir con su análisis. Los resultados de estas pruebas de reúso se encuentran en la Figura 3.8, donde se observa que el material puede ser reutilizado hasta cinco veces, perdiéndose en menor proporción a 1B y además de que no se observa una baja en la eficiencia de remoción sin tener que utilizar un método para regenerar los sitios activos del material después de cada ciclo de uso.

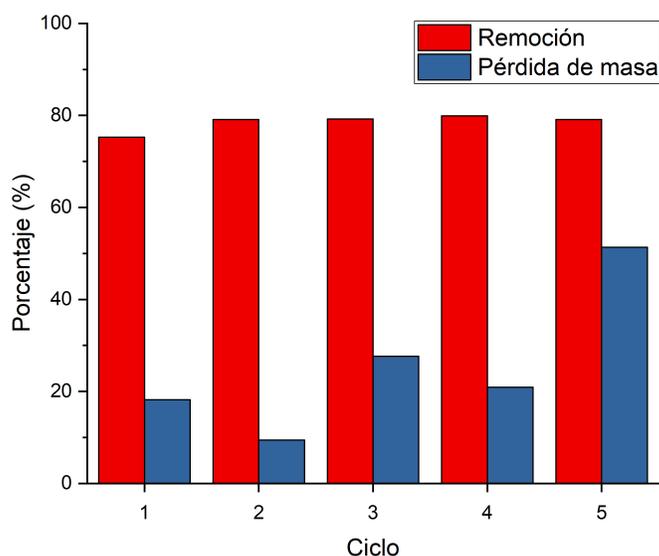


Figura 3.8: Prueba de ciclos de uso de 5B para AM. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 1.5 horas bajo agitación.

Por último, se realizaron las isotermas de adsorción para conocer la capacidad máxima de adsorción de este material. Los resultados se condensan en la Tabla 3.5. Debido al valor de n , obtenido a partir de la ecuación de regresión lineal, se sabe que el proceso de remoción «no es favorable» debido a que $n < 1$. Esto se podría explicar debido a la competencia de los sitios activos del material. Además, se obtuvo una mayor capacidad de adsorción de 951 mg g^{-1} en comparación a 1B y otros materiales ya reportados (Tabla A.1 de anexos). También se logró solucionar el problema

de los ciclos de reuso porque aumenta su valor como agente de remoción frente a los materiales ya reportados con características similares.

Tabla 3.5: Parámetros de las isothermas de adsorción de 5B con AM

Material	Modelo	R ²	K	Q _{MAX-CAL} (mg g ⁻¹)	N	Q _{MAX-EXP} (mg g ⁻¹)
5B	Langmuir	0.0158	0.00002	22708	-	950.6
	Freundlich	0.9989	0.4894	-	0.9812	

Finalmente, para una mejor comprensión del comportamiento de 5B, se realizó un análisis térmico. Los resultados se resumen en la Tabla 3.6. El sistema es exotérmico y genera más desorden, pero debido a la baja temperatura, el proceso no es espontáneo en estas condiciones. Para que el proceso ocurra, sería necesario aumentar la temperatura hasta que ΔG se vuelva negativo [41].

Tabla 3.6: Análisis térmico de 5B con AM

T (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ad}^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ad}^o (J mol ⁻¹)
303.15	-4.31		
313.15	-3.48	-23.89	-64.60
323.15	-3.35		
333.15	-2.19		

Para explicar el contraste entre los resultados obtenidos del modelo cinético y el análisis térmico, se sabe que la asociación de modelos de segundo orden con la quimisorción se establece de manera empírica. Por lo tanto, los análisis térmicos proporcionan estudios más precisos para determinar el tipo de adsorción que tiene lugar.

En este caso, según los resultados obtenidos del análisis térmico, se sugiere que el proceso ocurre a través de interacciones no covalentes como en los procesos físicos. Esto se determina en base a la ΔH_{ad}^o , en este caso obtenida a través de la ecuación de Van't Hoff. Para los procesos físicos, el valor de ΔH_{ad}^o debe encontrarse alrededor de ≈ 20 kJ mol⁻¹, mientras que valores alrededor de ≈ 200 kJ mol⁻¹ se considera que el proceso que se lleva a cabo es químico [40, 75–77]. La idea de que el proceso es físico se respalda con los resultados obtenidos en la isoterma de adsorción, donde el mecanismo de multicapa es más propenso a ocurrir en este tipo de adsorción. En contraste, la quimisorción no permitiría este proceso, ya que la adsorción de una molécula de colorante llevaría a la pérdida de un sitio activo, impidiendo el apilamiento.

Tabla 3.7: Comparativa entre materiales para la remoción de AM

Factores	1B	5B
pH	No afecta	No afecta
Tiempo (min)	0.75	1.5
Capacidad máxima (mg g ⁻¹)	808	951
Ciclos de uso	1	5
Precio (\$MXN)	42	151

Para discutir cuál sería el mejor material para la remoción de AM, se resume la información de ambos materiales en la Tabla 3.7, en donde se observa que el material 5B sería el idóneo para remover este contaminante, ya que a pesar de que a ninguno de los dos materiales les afecta el pH, existen diferencias en tiempo y capacidad de adsorción; la reutilización y el costo son factores decisivos para una aplicación real futura⁸.

3.3. Naranja de metilo

Se decidió trabajar otro colorante con carga opuesta al azul de metileno para estudiar su comportamiento con colorantes aniónicos; el colorante seleccionado fue el naranja de metilo (NM). La curva de calibración utilizada para la medición de este colorante se encuentra en la sección de anexos, Figura A.11.

Se realizaron las mismas pruebas para este colorante, empezando por las pruebas de pH y el material para observar si había diferencia entre los materiales y los distintos valores de pH. Los resultados de estas pruebas se encuentran en la Figura 3.9, se observa que sí hay diferencia entre los distintos materiales. Durante las pruebas, los materiales 1B a 4B sufrieron pérdidas totales, posiblemente disolviéndose en el medio ácido al interactuar con el colorante. Mediante un ANOVA de dos factores se observó que sí hay diferencia significativa entre los diferentes materiales, pero no entre los distintos valores de pH; los resultados de ANOVA se encuentran en la Tabla A.5 en el apartado de anexos.

⁸El costo mostrado en la Tabla 3.7 es para la producción de 1g considerando solo el valor de reactivos y sus rendimientos globales (1B – 40%; 5B – 63%)

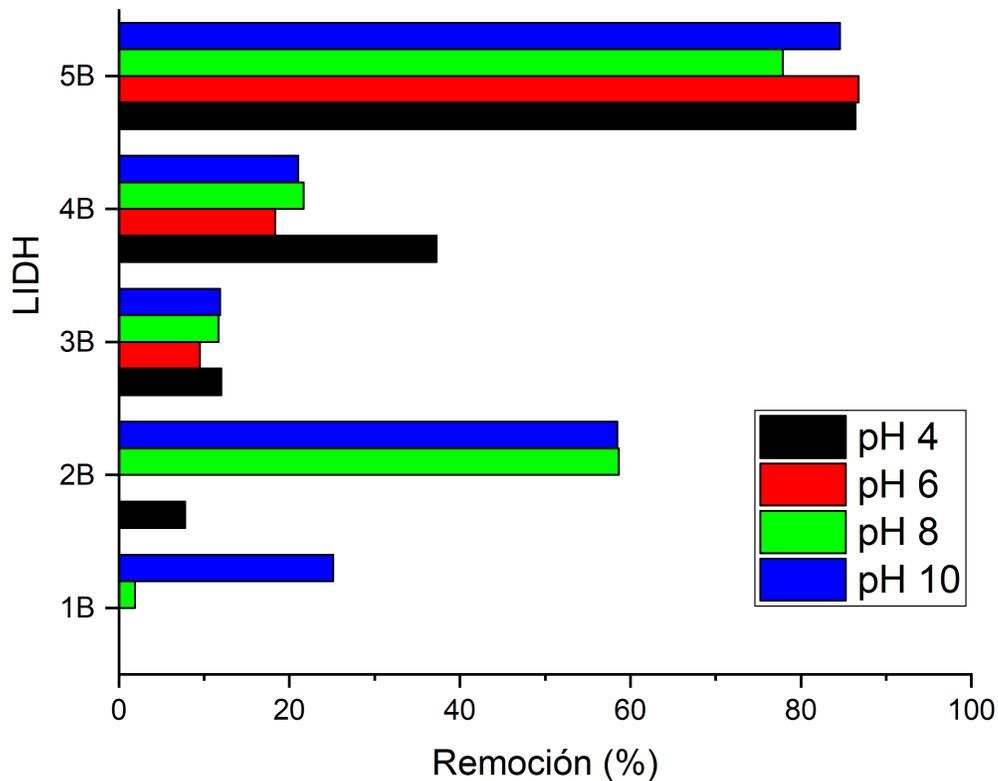


Figura 3.9: Resultados de la eficiencia de remoción de NM. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 2 horas bajo agitación.

En base a los resultados obtenidos por el ANOVA de dos factores, se decidió utilizar el material 5B para las pruebas siguientes, así para evitar controlar el pH, ya que es un factor que no influye en el proceso.

En la cinética del proceso con NM se observó que el material se adsorbe mediante quimisorción (formación de un enlace) así como lo hace con el AM. Este comportamiento se debe igual a la formación de interacciones π , ya que el NM de igual manera está constituido por un sistema aromático conjugado a lo largo de toda la molécula. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.8. Otro factor a destacar es el tiempo mínimo requerido para llegar al equilibrio de adsorción, el cual es menor al del AM, requiriendo solo 30 minutos. Esta diferencia se debe a las interacciones

electrostáticas. En el caso del AM, el colorante al estar cargado positivamente y al ser la parte catiónica del material la responsable de realizar la remoción de AM, existe una repulsión de cargas entre las moléculas. Por otro lado, en el NM hay una atracción entre cargas contrarias, por lo cual propiciaría que la remoción sea más rápida. Este fenómeno se ha observado también con los mismos colorantes y otros tipos de materiales [78, 79].

Tabla 3.8: Parámetros cinéticos de 5B con NM

Código	Orden	R^2	k	Q_{CAL} (mg g ⁻¹)	Q_{EXP} (mg g ⁻¹)	Tiempo (min)
5B	1er	0.8123	0.0201	2.4430	17.4272	30
	2do	0.9999	0.5668	17.4679	-	

Los resultados obtenidos por las isothermas de adsorción se muestran en la Tabla 3.9 donde se ve que el material tiene un comportamiento similar al proceso de remoción de AM. Debido al valor de n, obtenido a partir de la ecuación de regresión lineal, se sabe que el proceso de remoción «no es favorable» debido a que $n < 1$. Esto se podría explicar por la competencia de los sitios activos del material.

Tabla 3.9: Parámetros de las isothermas de adsorción de 5B con NM

Material	Modelo	R^2	K	$Q_{MAX-CAL}$ (mg g ⁻¹)	N	$Q_{MAX-EXP}$ (mg g ⁻¹)
5B	Langmuir	0.3924	-0.0001	-4795	-	1000
	Freundlich	0.9989	0.4305	-	0.9566	

Al comparar este material con los reportados en la literatura (Tabla A.2 de anexos), 5B tiene una capacidad máxima de adsorción destacable, llegando a 1000 mg g⁻¹ en 30 minutos y sin control de pH, superando así incluso a materiales comerciales y comúnmente utilizados para la remoción de contaminantes en general.

Se realizaron las pruebas de reúso del material. Los resultados se muestran en la Figura 3.10. El material se reutilizó hasta cinco veces antes de su pérdida total.

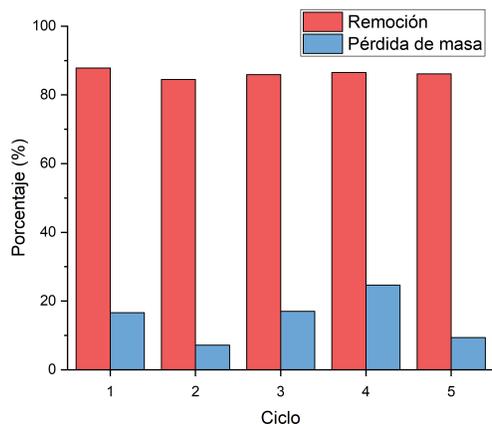


Figura 3.10: Prueba de ciclos de uso de 5B para NM. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 0.5 horas bajo agitación.

Un último punto importante a comentar, la remoción de NM con 5B no se lleva a cabo mediante intercambio iónico. Primero, gracias a las pruebas de recuperación donde el sólido conserva sus propiedades hidrofóbicas y que, gracias a pruebas de desorción realizadas, se puede recuperar el sólido blanco original de 5B (Figura 3.11).

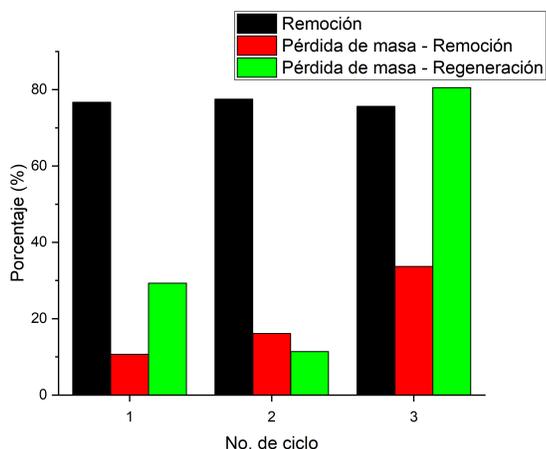


Figura 3.11: Prueba de ciclos de adsorción-desorción de 5B para NM. Condiciones: proporción 5:3 de LI (mg):solución de colorante a 30 mg L^{-1} (mL), 0.5 horas bajo agitación, HCl 0.1 mol L^{-1} para desorber.

Otro punto que refuta el intercambio iónico: al sólido obtenido después de remoción se le realizó RMN de ^{31}P para observar si existía la presencia del ión hexafluorofosfato. Se obtuvo como resultado el espectro superpuesto de 5B (línea celeste) y el complejo 5B-NM (línea roja), presentado en la Figura 3.12 confirmando así la presencia del anión PF_6^- .

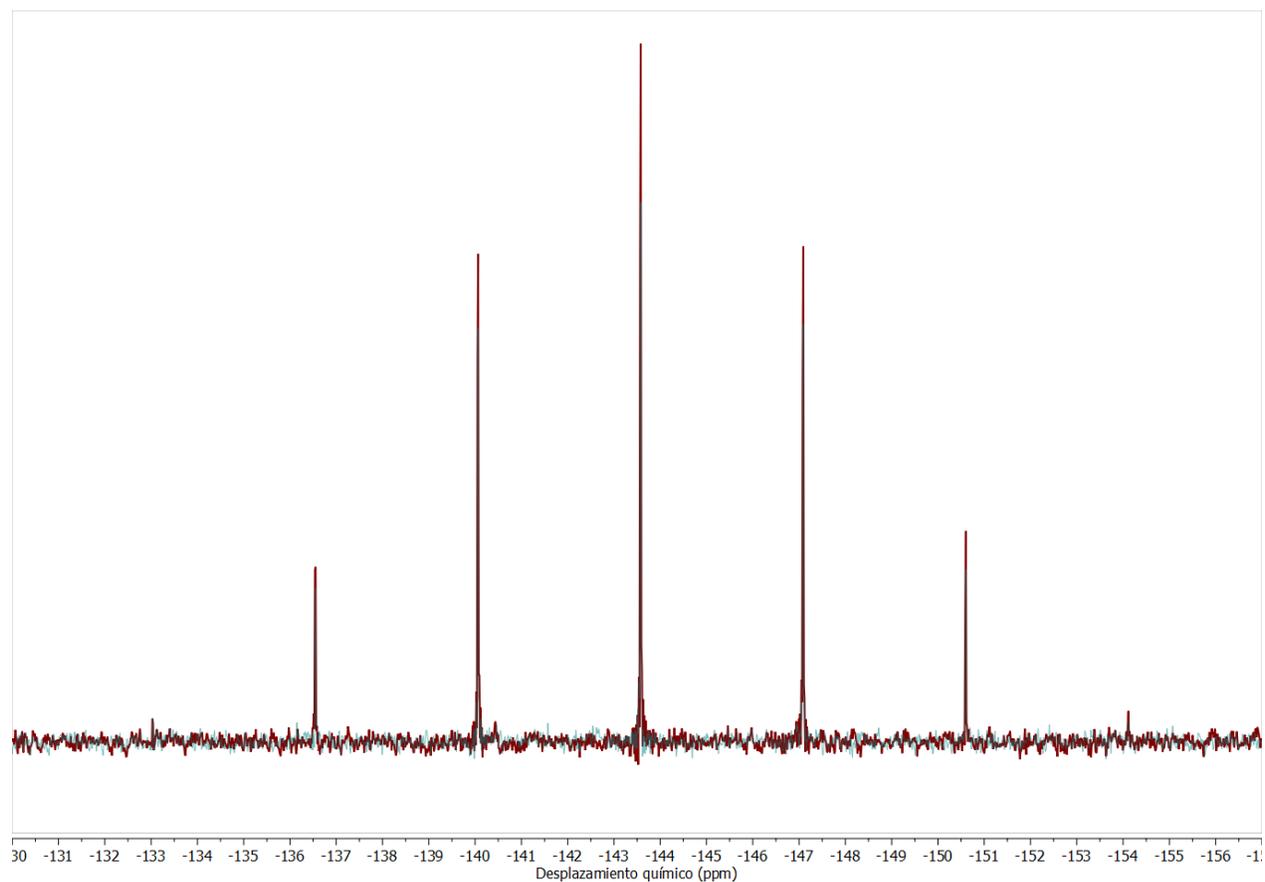


Figura 3.12: Comparación de espectros de RMN- ^{31}P de 5B y el complejo 5B-NM.

Por último, se realizó el análisis térmico de 5B con NM, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10: Análisis térmico de 5B con NM

T (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ad}^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ad}^o (J mol ⁻¹)
303.15	-3.81		
313.15	-2.57	-33.49	-98.09
323.15	-2.02		
333.15	-0.73		

Este sistema es exotérmico y espontáneo, pero con un aumento de la temperatura tiende a ser menos espontáneo debido al valor de ΔS_{ad}^o . Por lo tanto, para que el proceso sea más rápido, debería llevarse a cabo a temperaturas bajas [41]. Al igual que en presencia de AM, 5B con NM se lleva a cabo un proceso físico con interacciones específicas no covalentes. Esto es respaldado por los mismos argumentos.

3.4. Determinación del agregado supramolecular

A partir de que se llevan a cabo procesos físicos con interacciones específicas no covalentes y que al menos uno de los componentes cambia sus propiedades al interactuar con el material (en este caso, el colorante pasa de un estado soluble en agua a uno insoluble) se considera que se está produciendo un agregado supramolecular.

Para establecer un plausible mecanismo de interacción de estas moléculas, primero hay que hablar de las interacciones π . Las interacciones π se dan entre sistemas π de moléculas aromáticas donde dichas interacciones son no covalentes. Estas interacciones se ven inducidas debido a la superposición de los orbitales π de los sistemas aromáticos, propiciando así su atracción [80]. Se ha reportado que, entre las diferentes variantes, la variante $\pi^+ - \pi$ puede ocurrir entre uno de los grupos imidazolio y el colorante. Esta interacción conduce a una geometría $\pi^+ - \pi$ desplazada, gracias al contraíón del material, favoreciendo la reducción del impedimento estérico y un posible apilamiento π , produciendo así el efecto multicapa como se muestra experimentalmente [81–83].

Para conocer las interacciones específicas entre los colorantes y el material 5B, se utilizaron los espectros de RMN de protón de los sólidos obtenidos después de la remoción. Si hubiera una interacción como se mencionó anteriormente, se deberían observar pequeños desplazamientos químicos en los lugares que el material 5B interaccionan con los colorantes.

Se compararon los espectros de RMN de protón del material 5B, los complejos formados y los colorantes puros. A continuación, en la Figura 3.13 se presentan los espectros correspondientes al material 5B (línea roja) y el complejo AM-5B (línea celeste) de forma superpuesta.

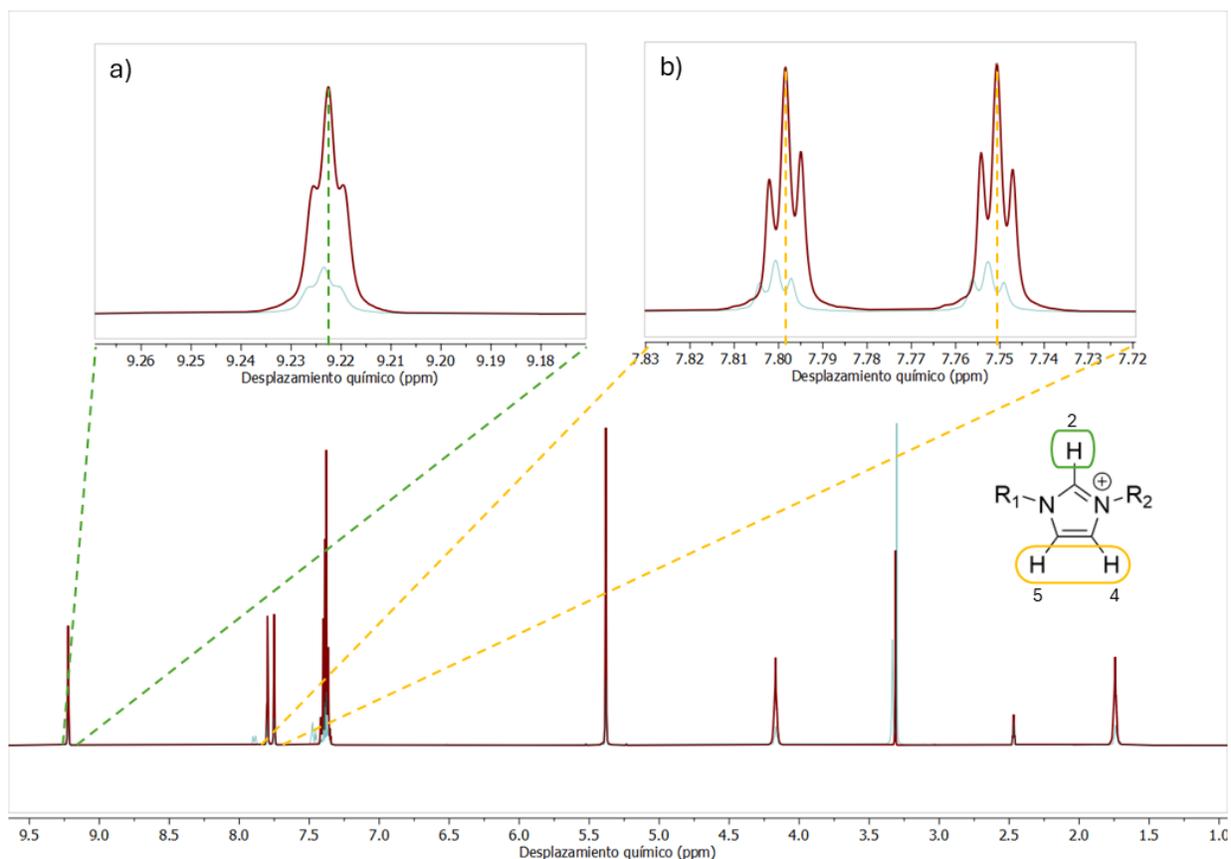


Figura 3.13: Comparación de espectros de RMN-¹H de 5B y el complejo 5B-AM. a) Ampliación del espectro para los hidrógenos en la posición 2 del imidazolio; b) Ampliación del espectro para los hidrógenos en la posición 4 y 5 del imidazolio.

En los espectros se encontró la interacción de los anillos de imidazolio de los materiales con el colorante, representado por un ligero cambio en su desplazamiento químico hacia la izquierda. Se podría definir que la molécula del AM interactúa con los hidrógenos en la posición 4 y 5, confirmando así la teoría de que los sistemas π - π se apilan de forma desfasada. La forma desfasada de π^+ - π no sería factible debido a la repulsión de cargas, ya que el AM y 5B tienen carga positiva; por ello, el desfase hacia los hidrógenos en la posición 4 y 5. A continuación se presentan los espectros del complejo AM (línea roja) y el AM-5B (línea celeste) en la Figura 3.14.

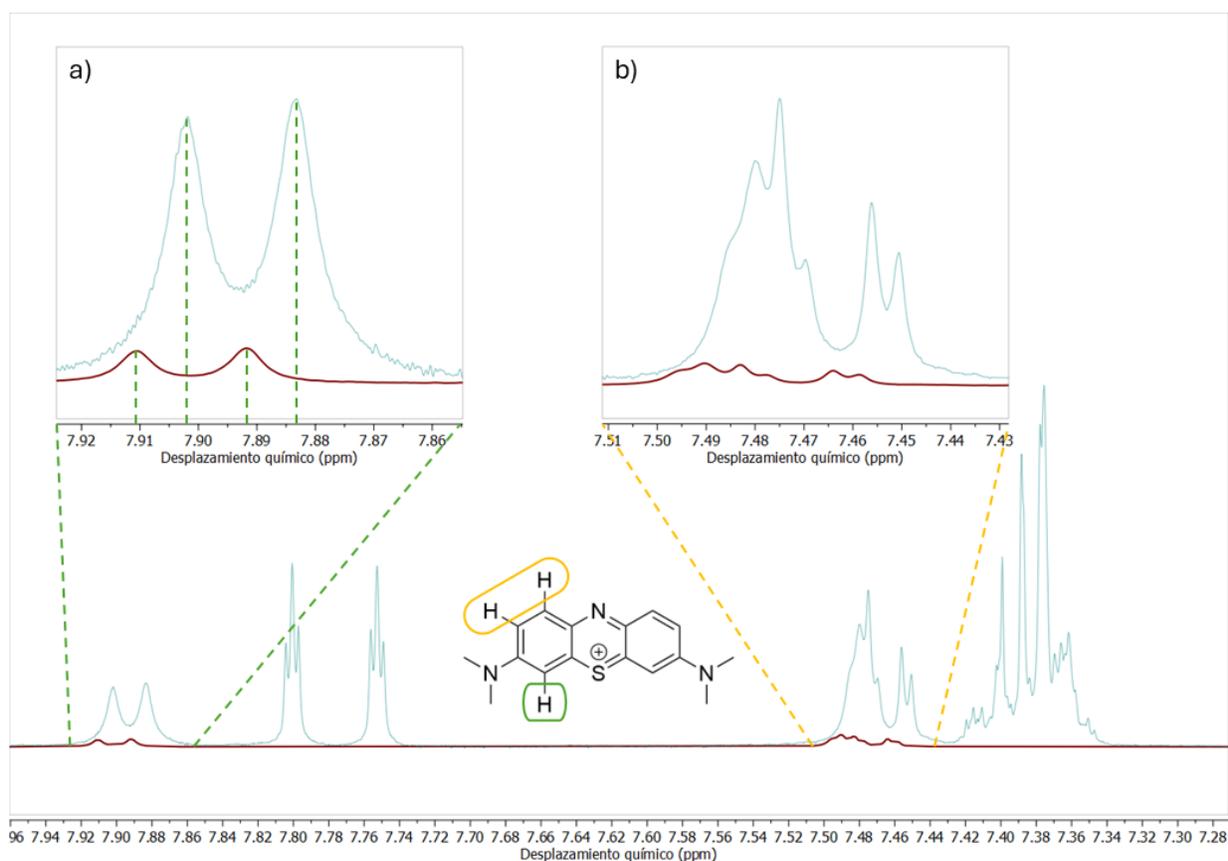


Figura 3.14: Comparación de espectros de RMN- ^1H de AM y el complejo 5B-AM. a) Ampliación del espectro para los hidrógenos encerrados en color verde; b) Ampliación del espectro para los hidrógenos encerrados en color amarillo.

En este caso, se observa el efecto contrario al espectro de 5B; hay un ligero cambio hacia la derecha del desplazamiento químico. Este efecto contrario se debe probablemente a que está ganando densidad electrónica, por lo que los núcleos de hidrógeno tienen mayor protección, modificando el desplazamiento químico. Por último, también se observó que la capacidad máxima de adsorción coincide en una relación molar de 2:1 de AM:5B, de los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción. Este dato coincide específicamente con los sitios activos que tiene 5B para interactuar con el colorante, por lo que, con la información recopilada, se puede proponer que 5B y AM interactúan como se muestra en la Figura 3.15.

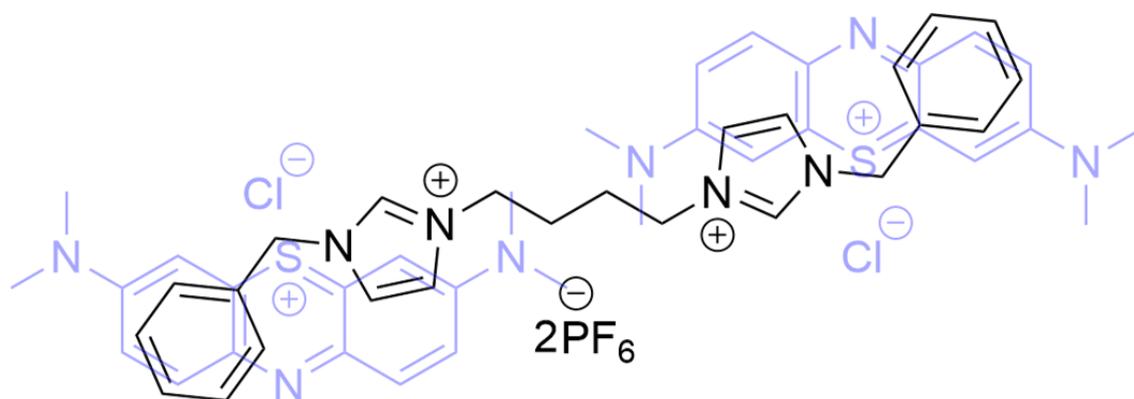


Figura 3.15: Acomodo espacial del complejo 5B-AM.

Por otro lado, también se analizó el complejo 5B-NM, NM y 5B para conocer el acomodo espacial del complejo mediante RMN de protones.

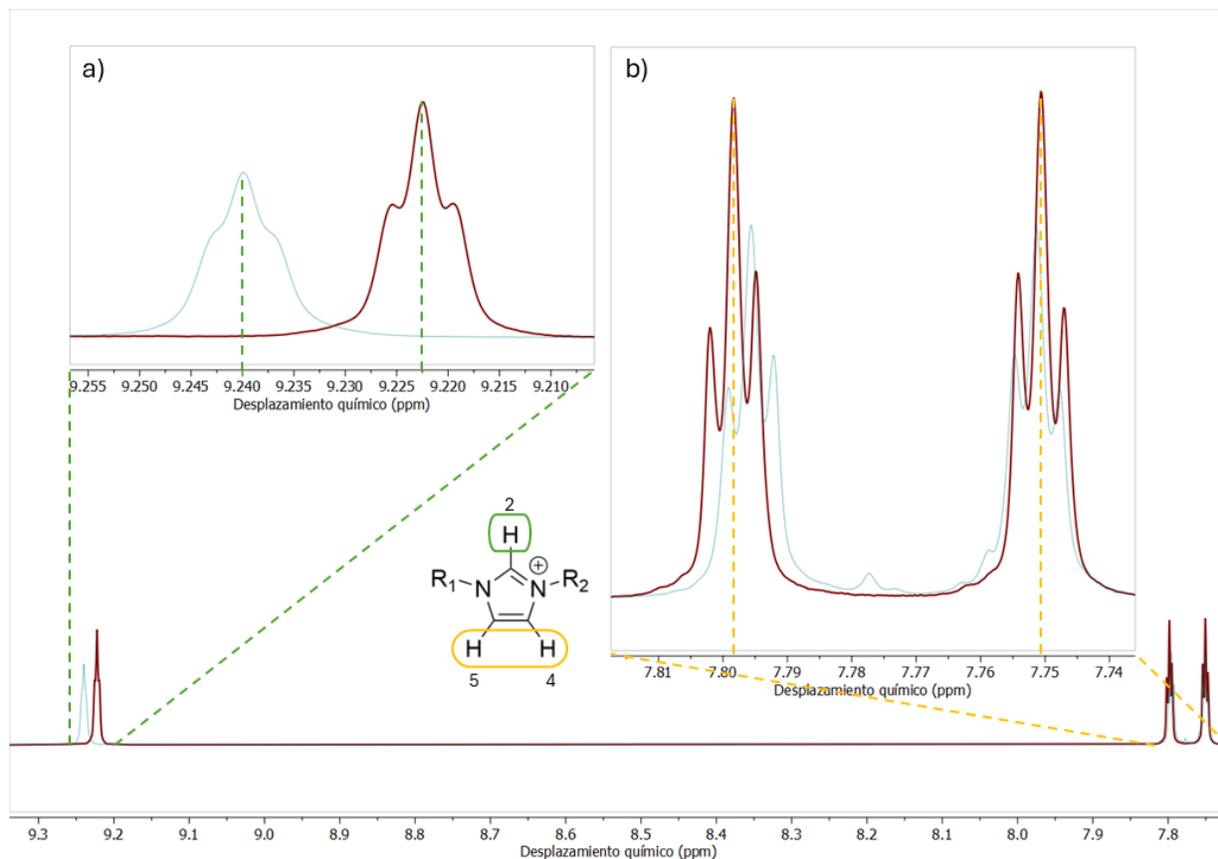


Figura 3.16: Comparación de espectros de RMN-¹H de 5B y el complejo 5B-NM. a) Ampliación del espectro para los hidrógenos en la posición 2 del imidazolio; b) Ampliación del espectro para los hidrógenos en la posición 4 y 5 del imidazolio.

En los espectros de la Figura 3.16, se encontró que el protón en posición 2, existe una diferencia mucho mayor entre 5B y el complejo en comparación con lo encontrado con el AM. Este desplazamiento en la posición 2 sí se podría atribuir a la interacción $\pi^+-\pi$. Esta interacción se ve favorecida por la atracción de cargas, caso opuesto al complejo 5B-AM.

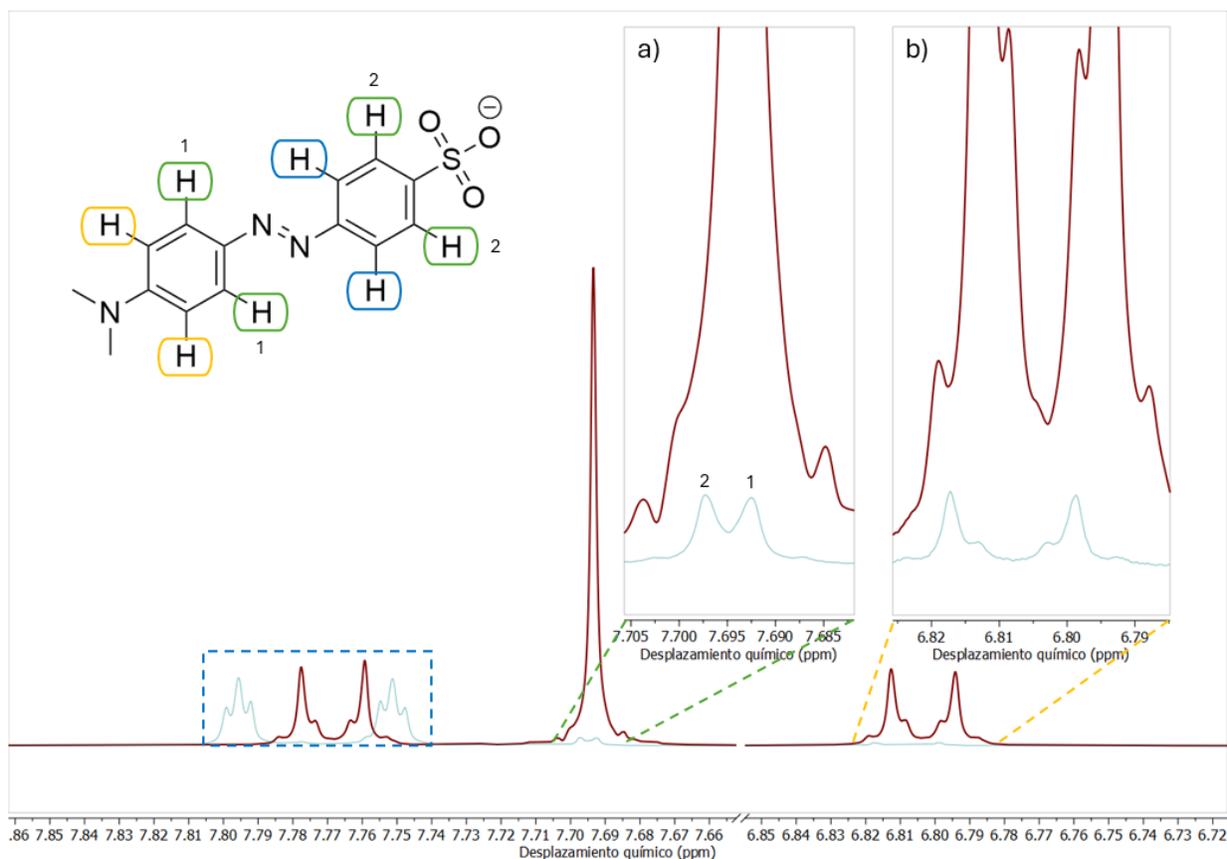


Figura 3.17: Comparación de espectros de RMN- ^1H de NM y el complejo 5B-NM. a) Ampliación del espectro para los hidrógenos encerrados en color verde; b) Ampliación del espectro para los hidrógenos encerrados en color amarillo.

En la Figura 3.17 se observan modificaciones a la multiplicidad y desplazamientos con respecto al NM. Primero se observa un ligero cambio en el desplazamiento de los hidrógenos en amarillo; esto se puede deber a la modificación de su nube electrónica al interactuar con 5B, donde originalmente se encontraba una alta densidad electrónica debido al sistema push-pull que presenta la molécula del NM. Este desplazamiento no es tan significativo como los hidrógenos encerrados en verde y azul; se observa una separación en la señal que corresponde a los hidrógenos en color verde, donde esto se atribuye a que estos se encuentran en un entorno químico distinto. De igual manera, los hidrógenos en color azul se encuentran en un entorno químico diferente, donde este tiene un mayor desplazamiento en comparación con los hidrógenos en color verde, por lo que se podría proponer que estos hidrógenos estarían interactuando con el hidrógeno en la posición 2 del imidazolio.

Al igual que con el AM, se observó que la capacidad máxima de adsorción coincide con una

relación molar de 2:1 de NM:5B, de los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción. Esto coincide con los sitios activos que tiene 5B, por lo que se propone cómo interactúan el colorante y el material en la Figura 3.18.

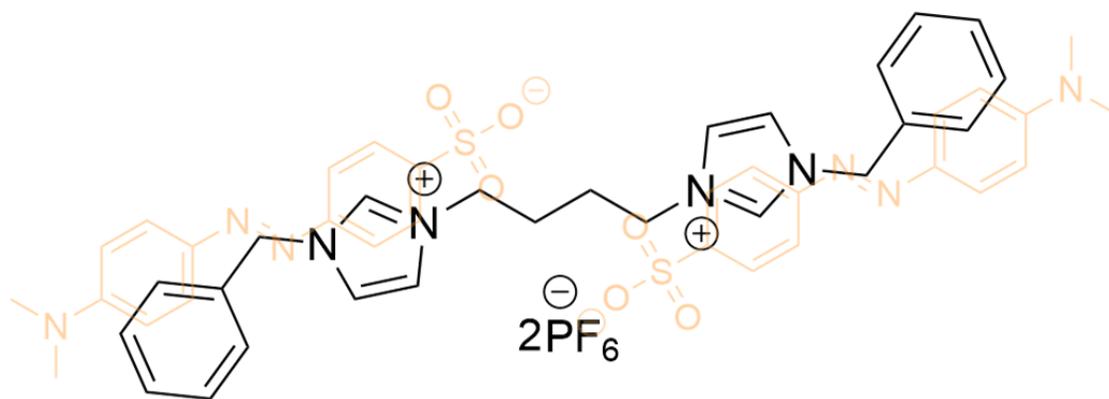


Figura 3.18: Acomodo espacial del complejo 5B-NM.

4. Conclusiones y recomendaciones

A partir de los resultados obtenidos se rechaza la hipótesis nula, ya que solo dos de los cinco materiales estudiados son líquidos iónicos y estos no fueron capaces de superar al cloruro de trihexiltetradecilfosfonio. Pero se encontró un material (5B) con una capacidad de adsorción mayor (951 mg g^{-1}) a este líquido iónico para la remoción de AM. Este material fue capaz de remover AM sin necesidad de control de pH, requiriendo un tiempo máximo de 1.5 horas para la remoción de AM, siendo reutilizable hasta cinco veces sin someterse a un proceso de regeneración de sitios activos y que además es capaz de remover NM (1000 mg g^{-1}) bajo las mismas condiciones. Estas características proporcionan un valor agregado significativo en comparación con otros materiales reportados. A través de las metodologías aplicadas, se logró comprender el comportamiento del material con los colorantes de manera empírica y experimental, observando las interacciones π . Estas interacciones han sido previamente reportadas en la literatura para materiales similares compuestos por sistemas aromáticos, lo que permitió proponer un mecanismo de interacción plausible para este material y que a futuro se produzcan nuevas moléculas, conociendo sus posibles interacciones para mejorar las características de las evaluadas en este trabajo.

5. Referencias

- [1] Kermanioryani M, Ismail LB, Mutalib MIA, Bagherzadeh G. Removal of methylene blue from aqueous solution by ionic liquid. vol. 625. Trans Tech Publications Ltd; 2014. p. 241-4.
- [2] Hanafi MF, Sapawe N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*. 2020;31:A141-50.
- [3] Rius-Ayra O, Biserova-Tahchieva A, Llorca-Isern N. Removal of dyes, oils, alcohols, heavy metals and microplastics from water with superhydrophobic materials. Elsevier Ltd; 2023.
- [4] Khan AS, Ibrahim TH, Jabbar NA, Khamis MI, Nancarrow P, Mjalli FS. Ionic liquids and deep eutectic solvents for the recovery of phenolic compounds: effect of ionic liquids structure and process parameters. Royal Society of Chemistry; 2021.
- [5] Oladoye PO, Ajiboye TO, Omotola EO, Oyewola OJ. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. Elsevier B.V.; 2022.
- [6] Khan I, Saeed K, Zekker I, Zhang B, Hendi AH, Ahmad A, et al.. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. MDPI; 2022.

- [7] Santoso E, Ediati R, Kusumawati Y, Bahruji H, Sulistiono DO, Prasetyoko D. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. Elsevier Ltd; 2020.
- [8] Alizadeh A, Fakhari M, Safaei Z, Khodeai MM, Repo E, Asadi A. Ionic liquid-decorated Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposite coated on talc sheets: An efficient adsorbent for methylene blue in aqueous solution. *Inorganic Chemistry Communications*. 2020 11;121.
- [9] Rafiq A, Ikram M, Ali S, Niaz F, Khan M, Khan Q, et al.. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*; 2021.
- [10] Jing C, Zhang Y, Zheng J, Ge S, Lin J, Pan D, et al. In-situ constructing visible light CdS/Cd-MOF photocatalyst with enhanced photodegradation of methylene blue. *Particuology*. 2022;69:111-22.
- [11] Zong M, Song D, Zhang X, Huang X, Lu X, Rosso KM. Facet-Dependent Photodegradation of Methylene Blue by Hematite Nanoplates in Visible Light. *Environmental Science & Technology*. 2021;55(1):677-88. PMID: 33351596.
- [12] Saravanan A, Deivayanai VC, Kumar PS, Rangasamy G, Hemavathy RV, Harshana T, et al. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*. 2022 12;308.
- [13] Shoukat R, Khan SJ, Jamal Y. Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. 2019 6;29.
- [14] Wu K, Shi M, Pan X, Zhang J, Zhang X, Shen T, et al. Decolourization and biodegradation of methylene blue dye by a ligninolytic enzyme-producing *Bacillus thuringiensis*: Degradation products and pathway. *Enzyme and Microbial Technology*. 2022;156:109999.
- [15] Varjani S, Rakholiya P, Ng HY, You S, Teixeira JA. Microbial degradation of dyes: An overview. Elsevier Ltd; 2020.
- [16] Shojaeipoor F, Yazdanpanah E. Removal of methylene blue from aqueous solution using a thiol-functionalized ionic liquid-based periodic mesoporous organosilica: Kinetic and thermodynamic studies. *Textile Research Journal*. 2023 2;93:762-73.
- [17] Calvert JG. Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990). *Pure and Applied Chemistry*. 1990 1;62:2167-219.

- [18] Majd MM, Kordzadeh-Kermani V, Ghalandari V, Askari A, Sillanpää M. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (20102020). Elsevier B.V.; 2022.
- [19] Zubair M, Mu'azu ND, Jarrah N, Blaisi NI, Aziz HA, Al-Harhi MA. Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue, Crystal Violet, Eriochrome Black T, and Methyl Orange Dyes onto Biochar-Derived Date Palm Fronds Waste Produced at Different Pyrolysis Conditions. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2020 5;231.
- [20] Umesh AS, Puttaiahgowda YM, Thottathil S. Enhanced adsorption: Reviewing the potential of reinforcing polymers and hydrogels with nanomaterials for methylene blue dye removal. *Surfaces and Interfaces*. 2024;51:104670.
- [21] Kavak S, Kulak H, Polat HM, Keskin S, Uzun A. Fast and Selective Adsorption of Methylene Blue from Water Using [BMIM][PF6]-Incorporated UiO-66 and NH₂-UiO-66. *Crystal Growth & Design*. 2020;20(6):3590-5.
- [22] Goutham R, Rohit P, Vigneshwar SS, Swetha A, Arun J, Gopinath KP, et al. Ionic liquids in wastewater treatment: A review on pollutant removal and degradation, recovery of ionic liquids, economics and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;349:118150.
- [23] Salman M, Lee S, Lee HJ. Synthesis of hydrophobic imidazolium ionic liquids and studies of their physicochemical properties. *Applied Chemistry for Engineering*. 2021 6;32:277-82.
- [24] Goutham R, Rohit P, Vigneshwar SS, Swetha A, Arun J, Gopinath KP, et al. Ionic liquids in wastewater treatment: A review on pollutant removal and degradation, recovery of ionic liquids, economics and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*. 2022 3;349.
- [25] Yalkowsky SH. Carnelley's Rule and the Prediction of Melting Point. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2014;103(9):2629-34.
- [26] Buck RP, Rondinini S, Covington AK, Baucke FGK, Brett CMA, Camoes MF, et al. Measurement of pH. Definition, standards and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure Appl Chem*. 2002;74(11):2169-200.
- [27] Brown RJC, Brown RFC. Melting Point and Molecular Symmetry. *Journal of Chemical Education*. 2000;77(6):724.
- [28] Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR, de la Mora Lugo E. *Fundamentos de química analítica*. Cengage Learning; 2015.
- [29] Kianfar E, Mafi S. Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis. *Fine Chemical Engineering*. 2020 12:22-31.

- [30] Wasserscheid P, Welton T. Ionic liquids in synthesis. vol. 1. Wiley Online Library; 2008.
- [31] Ohno H. Functional design of ionic liquids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2006;79:1665-80.
- [32] Klein DR. *Organic Chemistry*. Wiley; 2017.
- [33] Carey F, Sundberg R. *Advanced Organic Chemistry*. 5th ed. Springer New York; 2007.
- [34] Chang R. *Chemistry*. McGraw-Hill; 2010.
- [35] Yadav LDS. *Organic spectroscopy*. Springer Dordrecht; 2005.
- [36] Bruice PY, Pozo VG. *Química orgánica*. Pearson Educación; 2008.
- [37] Field LD, Li HL, Magill AM. *Organic Structures from Spectra*. Wiley; 2020.
- [38] Skoog DA, Crouch SR, Holler FJ. *Principios de Análisis Instrumental*. Editorial Félix Varela; 2008.
- [39] Dodziuk H. In: *Supramolecular Chemistry - What is This?* Dordrecht: Springer Netherlands; 2002. p. 1-19. Available from: https://doi.org/10.1007/0-306-47587-1_1.
- [40] Atkins PW, De Paula J, Keeler J. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press; 2018.
- [41] Castellan GW. *Physical Chemistry*. 3rd ed. Londres, Inglaterra: Addison Wesley; 1983.
- [42] Harvey D. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill higher education. McGraw-Hill; 2000.
- [43] Kermanioryani M, Mutalib MIA, Kurnia KA, Lethesh KC, Krishnan S, Leveque JM. Enhancement of $\pi - \pi$ aromatic interactions between hydrophobic Ionic Liquids and Methylene Blue for an optimum removal efficiency and assessment of toxicity by microbiological method. *Journal of Cleaner Production*. 2016 11;137:1149-57.
- [44] Ullah S, Ali Z, Khan AS, Nasrullah A, Javed F, Adalat B, et al. Hydrophobic ammonium based ionic liquids for efficient extraction of textile dyes from aqueous media: Extraction study and antibacterial evaluation. *Chemosphere*. 2023 4;321.
- [45] Xiong WM, Chen J, Peng DY, Nie XL, Huang CG. Crystal structure of 1,1'-butanebis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium)bis(hexafluorophosphate), C₁₂H₂₀F₁₂N₄P₂. *Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures*. 2017 11;232:1007-8.

- [46] Yang XZ, Wang J. Solubility of 1,1-(butane-1,4-diyl)-bis(3-methyl-1H-imidazolium-1-yl) dihexafluorophosphate in water, acetophenone, cyclohexanone, acetylacetone, and 2-butanone. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2010 7;55:2594-5.
- [47] Anderson JL, Ding R, Ellern A, Armstrong DW. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 2005 1;127:593-604.
- [48] Aher SB, Bhagat PR. Convenient synthesis of imidazolium based dicationic ionic liquids. *Research on Chemical Intermediates*. 2016 6;42:5587-96.
- [49] Lee M, Niu Z, Slebodnick C, Gibson HW. Structure and properties of N, N-alkylene bis(N-alkylimidazolium) salts. *Journal of Physical Chemistry B*. 2010 6;114:7312-9.
- [50] Huang T, Yuan K, Nie XL, Chen J, Zhang HX, Chen JZ, et al. Preparation of Furfural From Xylose Catalyzed by Diimidazole Hexafluorophosphate in Microwave. *Frontiers in Chemistry*. 2021 9;9.
- [51] Verma K, Sharma A, Singh J, Badru R. Ionic liquid mediated carbonylation of amines: Selective carbamate synthesis. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2021 5;20.
- [52] Verma K, Sharma A, Badru R. Dicationic ionic liquids as effective catalysts in solvent free strecker synthesis. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2021 1;4.
- [53] Cheechana N, Benchaphanthawee W, Akkravijitkul N, Rithchumpon P, Junpirom T, Limwanich W, et al. Organocatalytic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone using bis(N-(N-butylimidazolium)alkane dicationic ionic liquids as the metal-free catalysts: Polymer synthesis, kinetics and DFT mechanistic study. *Polymers*. 2021 12;13.
- [54] Akkravijitkul N, Cheechana N, Rithchumpon P, Junpirom T, Limwanich W, Nalampang K, et al. Scalable and Room-Temperature Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Catalyzed by Active Lithium Tetramethylene-Tethered Bis[N-(N-butylimidazol-2-ylidene)] N-Heterocyclic Carbene as a Lewis Acid Organocatalyst. *The Journal of Organic Chemistry*. 2022;87:12052-64. PMID: 36073019.
- [55] Hooshyari K, Javanbakht M, Adibi M. Novel composite membranes based on dicationic ionic liquid and polybenzimidazole mixtures as strategy for enhancing thermal and electrochemical properties of proton exchange membrane fuel cells applications at high temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016 7;41:10870-83.

- [56] Yeganegi S, Soltanabadi A, Farmanzadeh D. Molecular dynamic simulation of dicationic ionic liquids: Effects of anions and alkyl chain length on liquid structure and diffusion. *Journal of Physical Chemistry B*. 2012 9;116:11517-26.
- [57] Yu G, Yan S, Zhou F, Liu X, Liu W, Liang Y. Synthesis of dicationic symmetrical and asymmetrical ionic liquids and their tribological properties as ultrathin films. *Tribology Letters*. 2007 3;25:197-205.
- [58] Pan R, Guo Y, Tang Y, Wei D, Mengli L, He D. Dicationic liquid containing alkenyl modified CuBTC improves the performance of the composites: Increasing the CO₂ adsorption effect. *Chemical Engineering Journal*. 2022 2;430.
- [59] Hassan MF, Khan AS, Akbar N, Ibrahim TH, Khamis MI, Jumean FH, et al. Efficient Extraction of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Phosphine-Based Deep Eutectic Solvents with Carboxylic Acid. *Processes*. 2022 10;10.
- [60] Singh SK, Savoy AW. *Ionic liquids synthesis and applications: An overview*. Elsevier B.V.; 2020.
- [61] Schleicher JC, Scurto AM. Kinetics and solvent effects in the synthesis of ionic liquids: Imidazolium. *Green Chemistry*. 2009 5;11:694-70.
- [62] Trohalaki S, Pachter R. Prediction of melting points for ionic liquids. vol. 24. Wiley-VCH Verlag; 2005. p. 485-90.
- [63] Forsyth SA, Pringle JM, MacFarlane DR. *Ionic liquids - An overview*; 2004.
- [64] Yuan CP, Jian JW, Xiao PX, Fan J, Fan M. Factors affecting ionic liquids based removal of anionic dyes from water. *Environmental Science and Technology*. 2007 7;41:5090-5.
- [65] Chen X, Li F, Asumana C, Yu G. Extraction of soluble dyes from aqueous solutions with quaternary ammonium-based ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 2013;106:105-9.
- [66] Özdemir MC. Tunable aryl alkyl pyrazolium tetrafluoroborate ionic liquids/salts: synthesis, characterization, and applications for removal of methyl orange from aqueous solution. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021;45:1988-96.
- [67] Kiselev AV. Adsorption properties of hydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968;28(3):430-42.

- [68] Belkassa K, Khelifa M, Batonneau-Gener I, Marouf-Khelifa K, Khelifa A. Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;415:125656.
- [69] Kermanioryani M, Mutalib MIA, Kurnia KA, Lethesh KC, Krishnan S, Leveque JM. Enhancement of π -aromatic interactions between hydrophobic Ionic Liquids and Methylene Blue for an optimum removal efficiency and assessment of toxicity by microbiological method. *Journal of Cleaner Production*. 2016 11;137:1149-57.
- [70] Zhao C, Yan Y, Gao J, Yang L, Zhou J, Li H, et al. A novel surface-active monomer decorating a self-floating adsorbent with high pH adaptability for anionic dyes: π -stacking. *Journal of Molecular Liquids*. 2021 1;321.
- [71] Xiao J, Lv W, Xie Z, Tan Y, Song Y, Zheng Q. Environmentally friendly reduced graphene oxide as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes: π -Interactions. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4:12126-35.
- [72] Musah M, Azeh Y, Mathew J, Umar M, Abdulhamid Z, Muhammad A. Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology*. 2022 2;4:20-6.
- [73] Agboola OD, Benson NU. Physisorption and Chemisorption Mechanisms Influencing Micro (Nano) Plastics-Organic Chemical Contaminants Interactions: A Review. *Frontiers Media S.A.*; 2021.
- [74] Katritzky AR, Jain R, Lomaka A, Petrukhin R, Maran U, Karelson M. Perspective on the Relationship between Melting Points and Chemical Structure; 2001.
- [75] Hamayun M, Mahmood T, Naeem A, Muska M, Din SU, Waseem M. Equilibrium and kinetics studies of arsenate adsorption by FePO₄. *Chemosphere*. 2014;99:207-15.
- [76] Al-Ghouti M, Khraisheh MAM, Ahmad MNM, Allen S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;287(1):6-13.
- [77] Scheckel SK, Sparks D. Influence of temperature on nickel sorption on clay mineral and oxide. *Soil Science Society of America Journal*. 2001;65:719-28.
- [78] Pan J, Zhou L, Chen H, Liu X, Hong C, Chen D, et al. Mechanistically understanding adsorption of methyl orange, indigo carmine, and methylene blue onto ionic/nonionic polystyrene adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 2021 9;418.

- [79] Hu Y, Guo T, Ye X, Li Q, Guo M, Liu H, et al. Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chemical Engineering Journal*. 2013 7;228:392-7.
- [80] Martinez CR, Iverson BL. Rethinking the term "pi-stacking". *Royal Society of Chemistry*; 2012.
- [81] Thakuria R, Nath NK, Saha BK. *The Nature and Applications of π -Interactions: A Perspective*. American Chemical Society; 2019.
- [82] Singh NJ, Min SK, Kim DY, Kim KS. Comprehensive energy analysis for various types of π -interaction. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2009 3;5:515-29.
- [83] Sherrill CD. Energy component analysis of π interactions. *Accounts of Chemical Research*. 2013 4;46:1020-8.
- [84] Hassan AA, Sajid M, Tanimu A, Abdulazeez I, Alhooshani K. Removal of methylene blue and rose bengal dyes from aqueous solutions using 1-naphthylammonium tetrachloroferrate (III). *Journal of Molecular Liquids*. 2021;322:114966.
- [85] Thasneema KK, Dipin T, Thayyil MS, Sahu PK, Messali M, Rosalin T, et al. Removal of toxic heavy metals, phenolic compounds and textile dyes from industrial waste water using phosphonium based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;323:114645.
- [86] Boukhalfa N, Boutahala M, Djebri N, Idris A. Maghemite/alginate/functionalized multiwalled carbon nanotubes beads for methylene blue removal: Adsorption and desorption studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2019;275:431-40.
- [87] Yang Y, Yu W, He S, Yu S, Chen Y, Lu L, et al. Rapid adsorption of cationic dye-methylene blue on the modified montmorillonite/graphene oxide composites. *Applied Clay Science*. 2019;168:304-11.
- [88] Jawad AH, Abdulhameed AS, Wilson LD, Syed-Hassan SSA, AlOthman ZA, Khan MR. High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2021;32:281-90.
- [89] Zhao R, Wang Y, Li X, Sun B, Wang C. Synthesis of β -Cyclodextrin-Based Electrospun Nanofiber Membranes for Highly Efficient Adsorption and Separation of Methylene Blue. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(48):26649-57. PMID: 26572223.

- [90] Nazir MA, Khan NA, Cheng C, Shah SSA, Najam T, Arshad M, et al. Surface induced growth of ZIF-67 at Co-layered double hydroxide: Removal of methylene blue and methyl orange from water. *Applied Clay Science*. 2020;190:105564.
- [91] Li C, Xiong Z, Zhang J, Wu C. The Strengthening Role of the Amino Group in Metal–Organic Framework MIL-53 (Al) for Methylene Blue and Malachite Green Dye Adsorption. *Journal of Chemical Engineering Data*. 2015 11;60:3414-22. Doi: 10.1021/acs.jced.5b00692.
- [92] Radoor S, Karayil J, Jayakumar A, Parameswaranpillai J, Siengchin S. Efficient removal of methyl orange from aqueous solution using mesoporous ZSM-5 zeolite: Synthesis, kinetics and isotherm studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021 2;611.
- [93] Usmanova GS, Latypova LR, Mustafin AG. Removal of Anionic Methyl Orange Dye from Water by Poly[2-methyl-1H-indole] Derivatives: Investigation of Kinetics and Isotherms of Adsorption. *Journal of Physical Chemistry B*. 2024 5;128:4195-207.
- [94] Liu H, Wang K, Zhang D, Zhao D, Zhai J, Cui W. Adsorption and catalytic removal of methyl orange from water by PIL-GO/TiO₂/Fe₃O₄ composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2023 2;154.
- [95] Serban GV, Iancu VI, Dinu C, Tenea A, Vasilache N, Cristea I, et al. Removal Efficiency and Adsorption Kinetics of Methyl Orange from Wastewater by Commercial Activated Carbon. *Sustainability (Switzerland)*. 2023 9;15.
- [96] Wang Z, Chen Z, Ye C. Enhancing methyl orange adsorption capacity via functionalizing ZIF-8 with amphiphilic cetylpyridinium bromide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2023 5;146.
- [97] Zhu Y, Ma L, Hai X, Yang Z, Li X, Chen M, et al. Adsorption of methyl orange by porous membranes prepared from deep eutectic supramolecular polymer-modified chitosan. *Environmental Research*. 2023 11;236.
- [98] Ahmadijokani F, Mohammadkhani R, Ahmadipouya S, Shokrgozar A, Rezakazemi M, Molavi H, et al. Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2020 11;399.
- [99] Prajapati YN, Bhaduri B, Joshi HC, Srivastava A, Verma N. Aqueous phase adsorption of different sized molecules on activated carbon fibers: Effect of textural properties. *Chemosphere*. 2016;155:62-9.

- [100] Ali I, Burakova I, Galunin E, Burakov A, Mkrtchyan E, Melezhik A, et al. High-Speed and High-Capacity Removal of Methyl Orange and Malachite Green in Water Using Newly Developed Mesoporous Carbon: Kinetic and Isotherm Studies. *ACS Omega*. 2019 11;4:19293-306.

A. Anexos

A.1. Materiales adsorbentes

Tabla A.1: Capacidad de adsorción de otros adsorbentes para AM

Material	Q_{MAX} (mg g ⁻¹)	Condiciones	Referencia
Tetracloroferrato de 1-naftilamonio	9.52	pH = 6 t = 120 min Ciclos de uso = 3	[84]
Cloruro de trihexiltetradecilfosfonio	150	pH = 7 t = 30 min Ciclos de uso no reportado	[85]
Nanotubos de carbono multipared funcionalizados con alginato Fe ₂ O ₃	905	pH de solución t = 24h Ciclos de uso = 6	[86]
Compuesto de óxido de grafeno y montmorillonita	641	pH = 12 t = 5 min Ciclos de uso no reportado	[87]
Carbón activado mesoporoso de cáscaras de fruta del dragón	195	pH = 10 t = 350 min T = 50 °C Ciclos de uso no reportado	[88]
Fibras a base de β -ciclodextrina	826	pH = 9 t = 360 min Ciclos de uso = 5	[89]
ZIF-67@CoAl-LDH	57.2	pH = 11 t = 100 min Ciclos de uso = 4	[90]
MIL-53(Al)-NH ₂	208	pH = 7 t = 50 min Ciclos de uso = 4	[91]

Tabla A.2: Capacidad de adsorción de otros adsorbentes para NM

Material	Q_{MAX} (mg g ⁻¹)	Condiciones	Referencia
ZSM-5 zeolita	5.5	pH = 1 t = 15 min Ciclos de uso = 8	[92]
O-OMePIn	20.66	pH = 7 t = 300 min Ciclos de uso = 5	[93]
PGO-TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	67.88	pH de solución t = 60 min Ciclos de uso no reportado	[94]
Carbón activado comercial	129.3	pH = 3 t = 30 min Ciclos de uso = 5	[95]
CPB@ZIF-8	195.5	pH = 3 t = 240 min Ciclos de uso = 5	[96]
CS-DESP-PEG material compuesto	203.5	pH = 3 - 5 t = 90 min Ciclos de uso = 5	[97]
UiO-66	454.0	pH = 4 t = 15 min Ciclos de uso = 3	[98]
Fibras de carbón activado	700.0	pH = 4 t = 10 h Ciclos de uso no reportado	[99]
Carbón mesoporoso	827.5	pH = 3 t = 10 min Ciclos de uso no reportado	[100]

A.2. Caracterización de 1B - 5B

1B – P.F. 116–118 °C; RMN-¹H (500 MHz, DMSO) δ 1.77 (h, $J = 3.1$ Hz, 4H, -CH₂-), 3.84 (s, 6H, N-CH₃), 4.20 (d, $J = 5.9$ Hz, 4H, N⁺-CH₂-), 7.71 (dt, $J = 12.1, 1.8$ Hz, 4H, NCHCHN⁺), 9.06 (s, 2H, NCHN⁺); RMN-¹³C (126 MHz, DMSO) δ 26.53, 36.24, 48.47, 122.68, 124.19, 137.03; RMN-³¹P (202 MHz, DMSO) δ -144.20 (hept, $J = 711.3$ Hz); EM-AR (+) exp. 365.1312 m/z, calc. 365.1324 m/z; EM-AR (-) exp. 144.9669 m/z, calc. 144.9647 m/z; IR-TF 3180–2950, 1570–1560, 1160, 825 cm⁻¹.

2B – P.F. 126–128 °C; RMN-¹H (500 MHz, DMSO) δ 1.31–1.21 (m, 4H, -CH₂-), 1.77 (p, $J = 7.2$ Hz, 4H, -CH₂-), 3.84 (s, 6H, N-CH₃), 4.14 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, N⁺-CH₂-), 7.77–7.68 (m, 4H, NCHCHN⁺), 9.08 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, NCHN⁺); RMN-¹³C (126 MHz, DMSO) δ 25.40, 29.61, 36.23, 49.12, 122.71, 124.12, 136.93; RMN-³¹P (202 MHz, DMSO) δ -144.21 (hept, $J = 711.2$ Hz); EM-AR (+) exp. 393.1618 m/z, calc. 393.1637 m/z; EM-AR (-) exp. 144.9642 m/z, calc. 144.9647 m/z; IR-TF 3180–2950, 1570–1560, 1160, 825 cm⁻¹.

3B – P.F. no medido, sólido ceroso; RMN-¹H (500 MHz, DMSO) δ 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (h, $J = 7.4$ Hz, 4H, -CH₂CH₃), 1.79 (dt, $J = 9.3, 7.3$ Hz, 8H, -CH₂CH₂-), 4.17 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, N-CH₂-), 4.21 (d, $J = 5.4$ Hz, 4H, N⁺-CH₂-), 7.77 (dt, $J = 15.2, 1.9$ Hz, 4H, NCHCHN⁺), 9.16 (s, 2H, NCHN⁺); RMN-¹³C (126 MHz, DMSO) δ 12.68, 18.25, 25.53, 30.70, 47.59, 48.11, 121.83, 121.98, 135.43; RMN-³¹P (202 MHz, DMSO) δ -144.19 (m); EM-AR (+) exp. 449.2247 m/z, calc. 449.2263 m/z; EM-AR (-) exp. 144.9667 m/z, calc. 144.9647 m/z; IR-TF 3160–3165, 2970–2965, 1570–1560, 1160, 825 cm⁻¹.

4B – P.F. no medido, compuesto líquido; RMN-¹H (500 MHz, DMSO) δ 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 8H, -CH₂CH₂CH₃), 1.79 (dt, $J = 15.0, 7.5$ Hz, 8H, -CH₂CH₂-), 4.17 (m, 8H, N-CH₂- y N⁺-CH₂-), 7.78 (dt, $J = 7.8, 1.9$ Hz, 4H), 9.17 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H); RMN-¹³C (126 MHz, DMSO) δ 136.34, 122.90, 122.87, 49.22, 49.08, 31.72, 29.50, 25.36, 19.24, 13.68; RMN-³¹P (202 MHz, DMSO) δ -142.43 (m); EM-AR (+) exp. 477.2575 m/z, calc. 477.2576 m/z; EM-AR (-) exp. 144.9662 m/z, calc. 144.9647 m/z; IR-TF 3160–3165, 2970–2965, 1570–1560, 1160, 825 cm⁻¹.

5B – P.F. 152–154 °C; RMN-¹H (500 MHz, DMSO) δ 1.81–1.75 (m, 4H, -CH₂-), 4.20 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H, N⁺-CH₂-), 5.42 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 7.42 (q, $J = 6.0$ Hz, 10H, -Ph), 7.85–7.76 (m, 4H, NCHCHN⁺), 9.25 (s, 2H, NCHN⁺); RMN-¹³C (126 MHz, DMSO) δ 26.57, 48.73, 52.50, 123.18, 123.22, 128.74, 129.27, 129.51, 135.20, 136.67; RMN-³¹P (202 MHz, DMSO) δ -144.16 (hept, $J = 711.4$ Hz); EM-AR (+) exp. 517.1946 m/z, calc. 517.1950 m/z; EM-AR (-) exp. 144.9666 m/z, calc. 144.9647 m/z; IR-TF 3160–3165, 2970–2965, 1570–1560, 1160, 825 cm⁻¹.

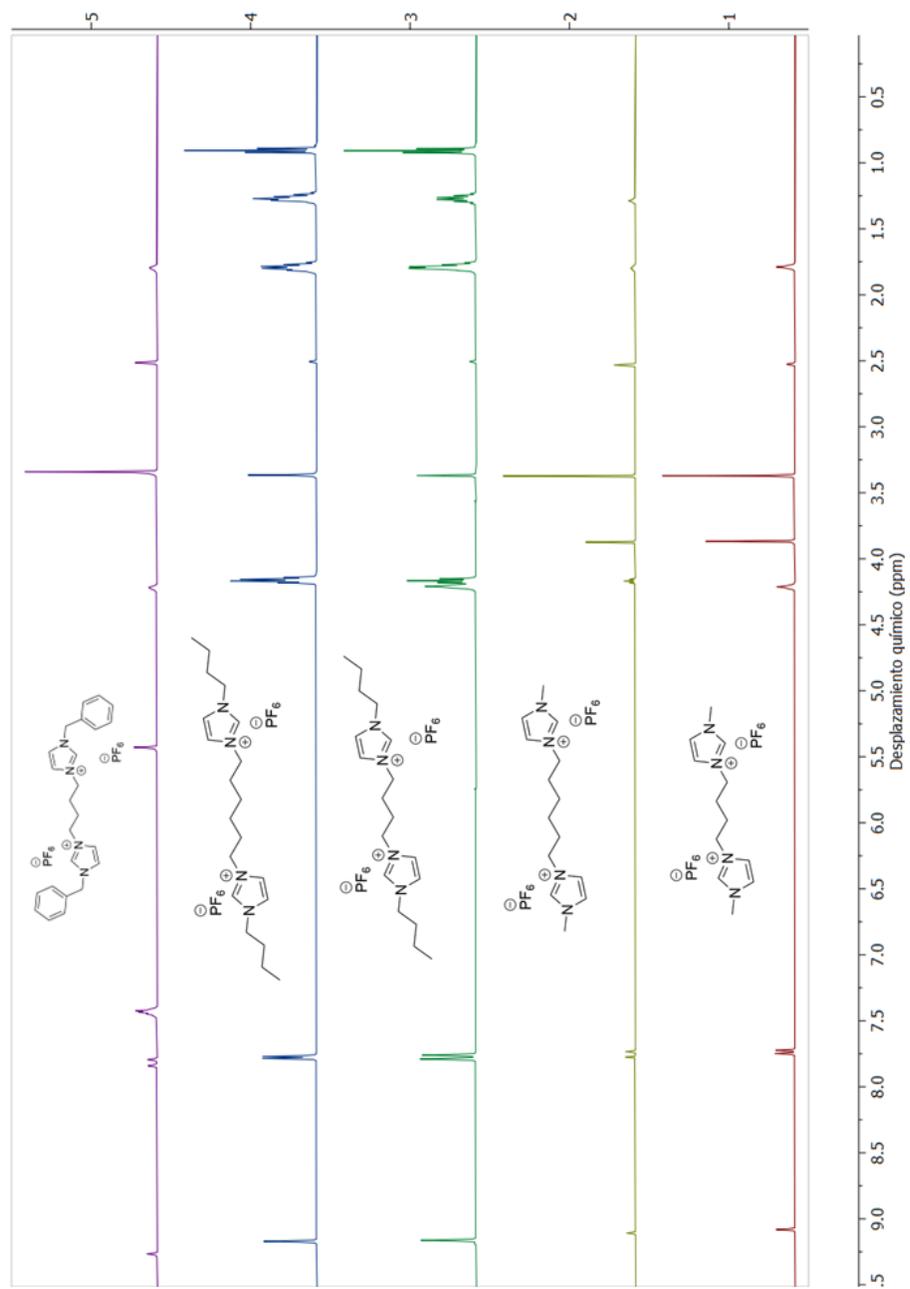


Figura A.1: Espectros de RMN de ^1H de los compuestos 1B a 5B.

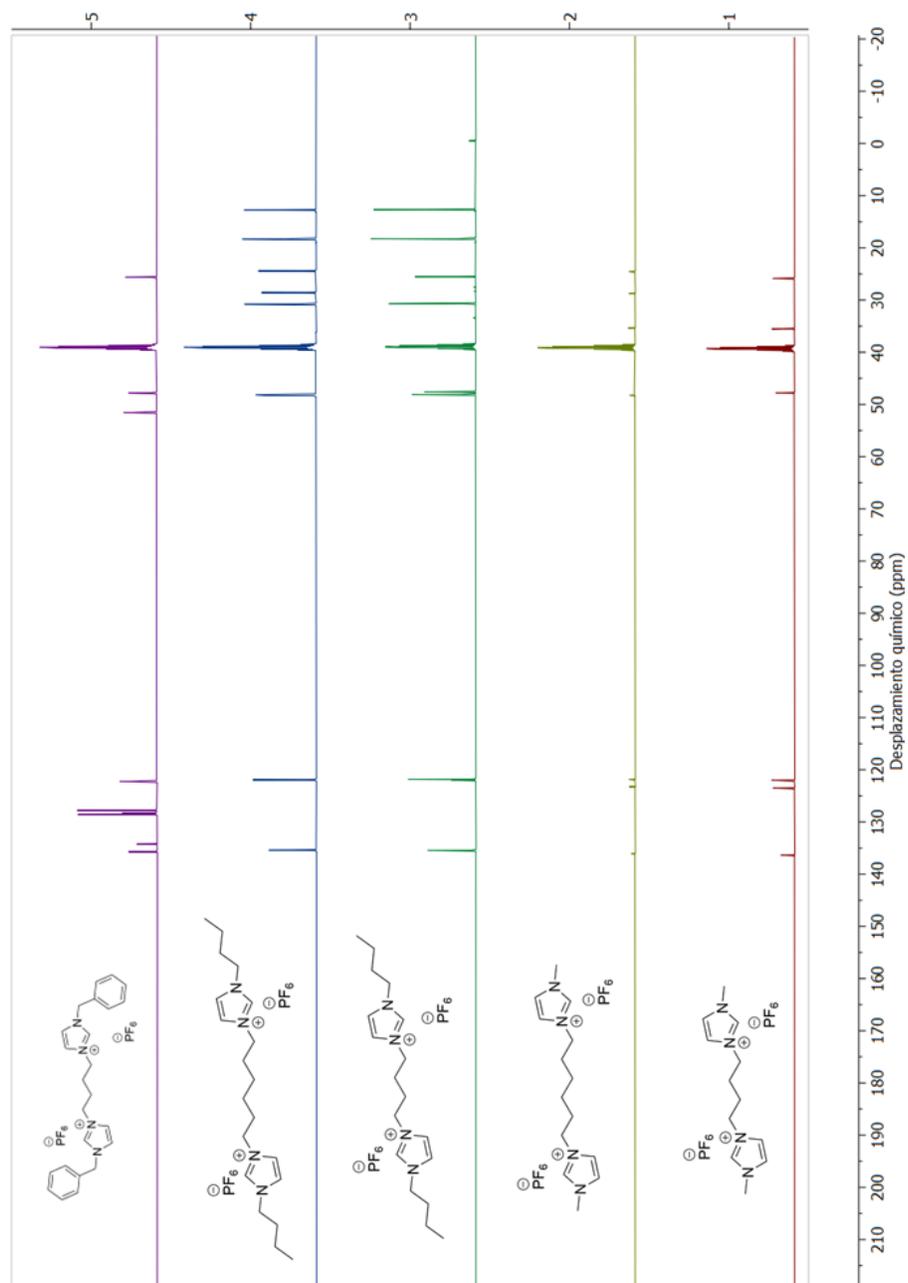


Figura A.2: Espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos 1B a 5B.

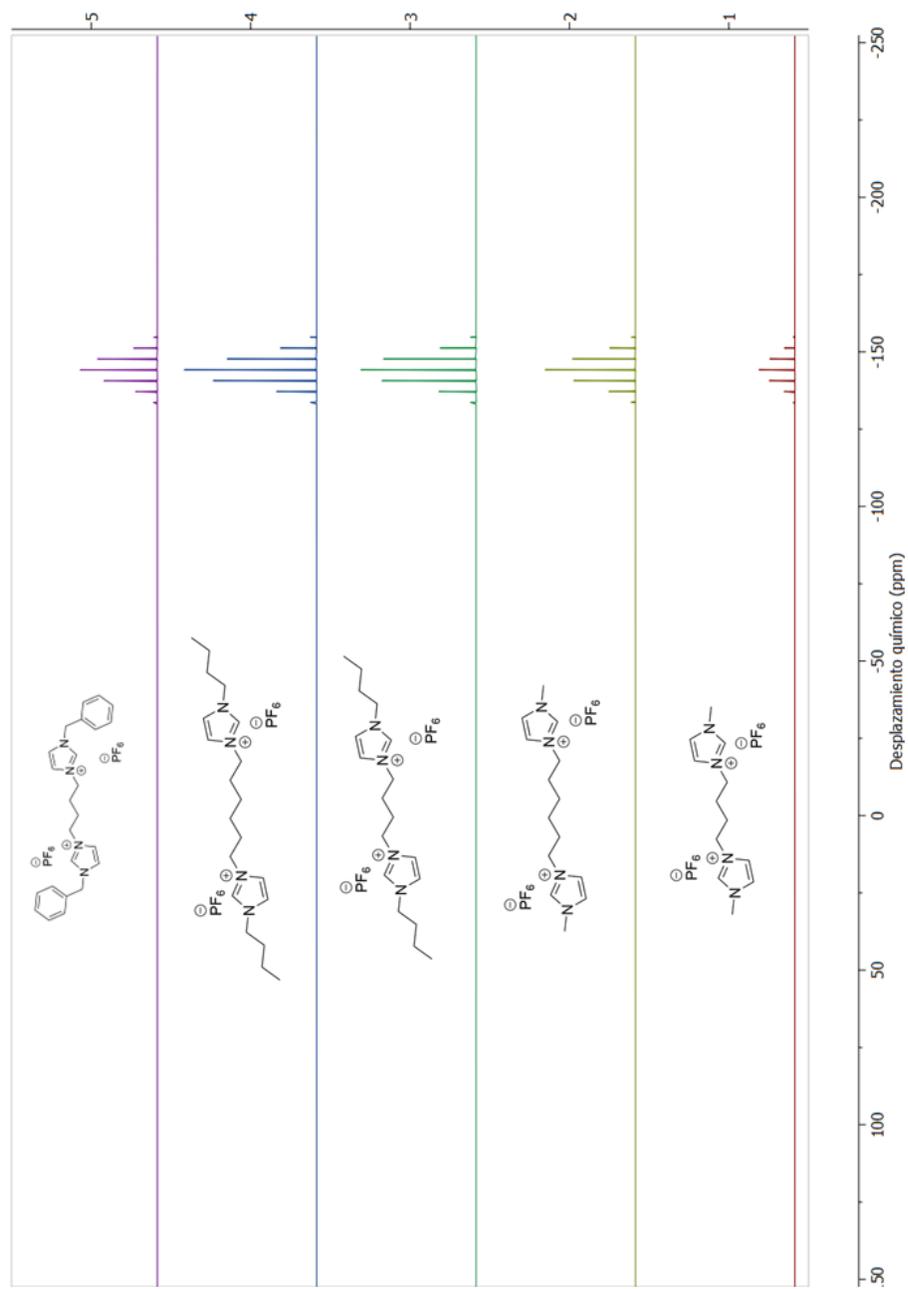


Figura A.3: Espectros de RMN de ^{31}P de los compuestos 1B a 5B.

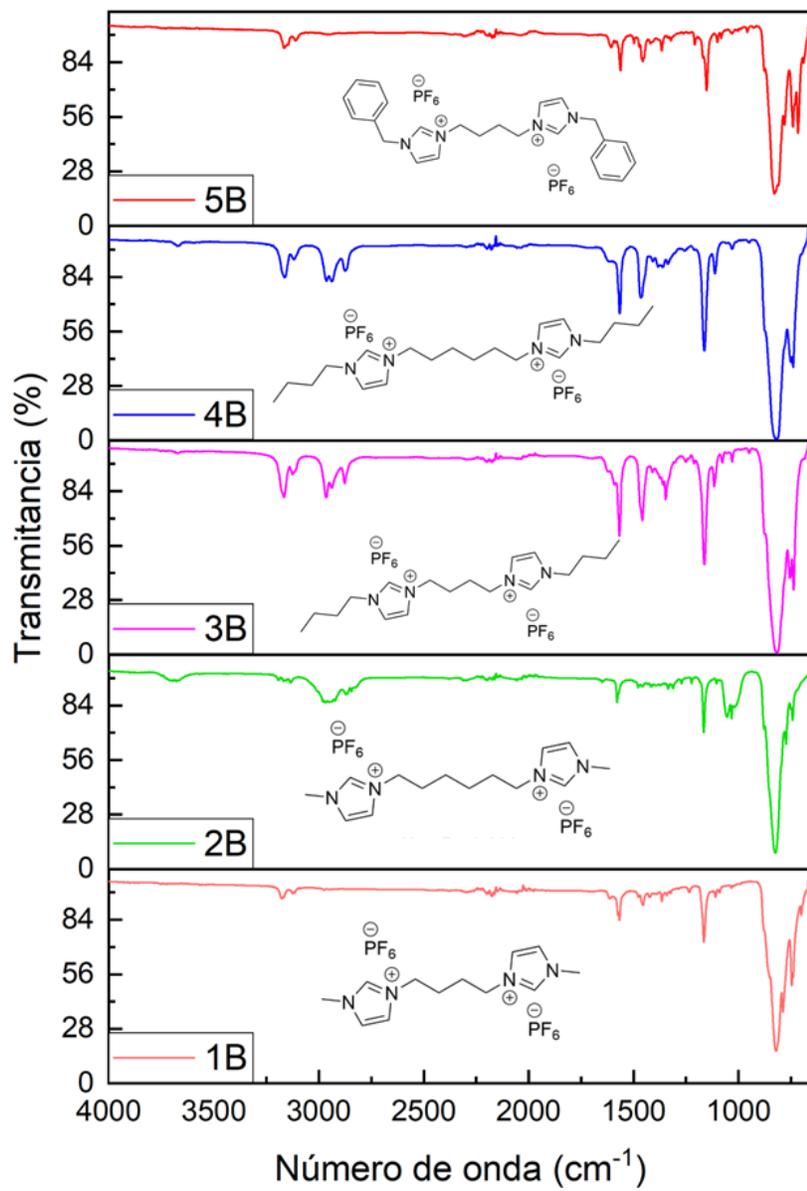


Figura A.4: Espectros de IR-TF de los compuestos 1B a 5B.

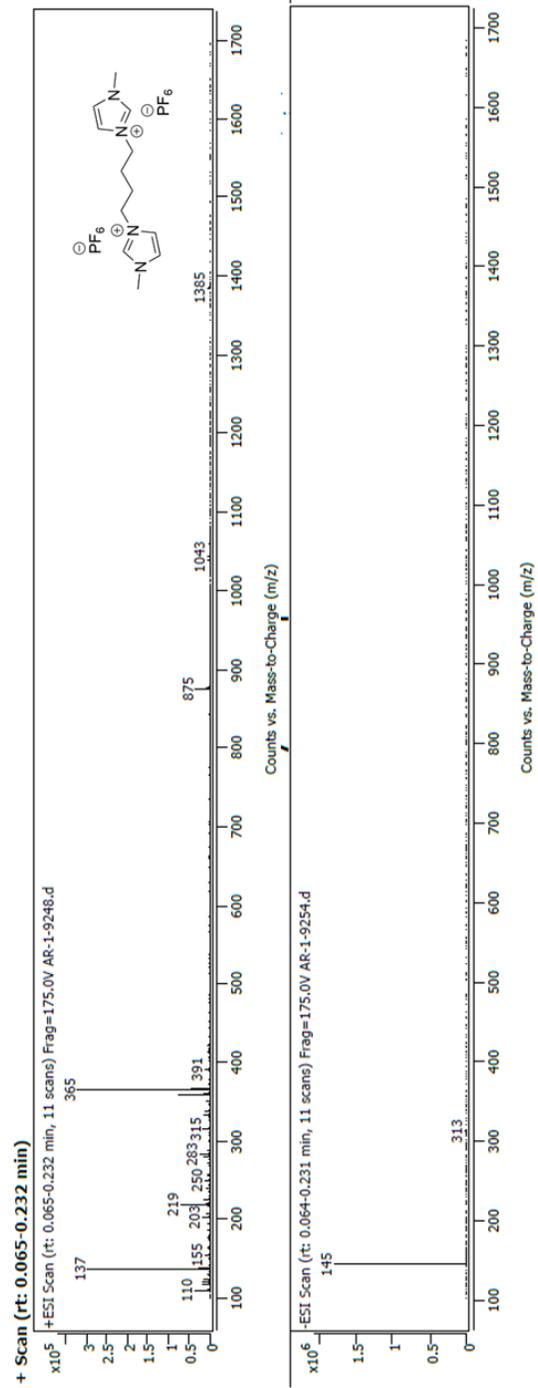


Figura A.5: Espectro masas de 1B.

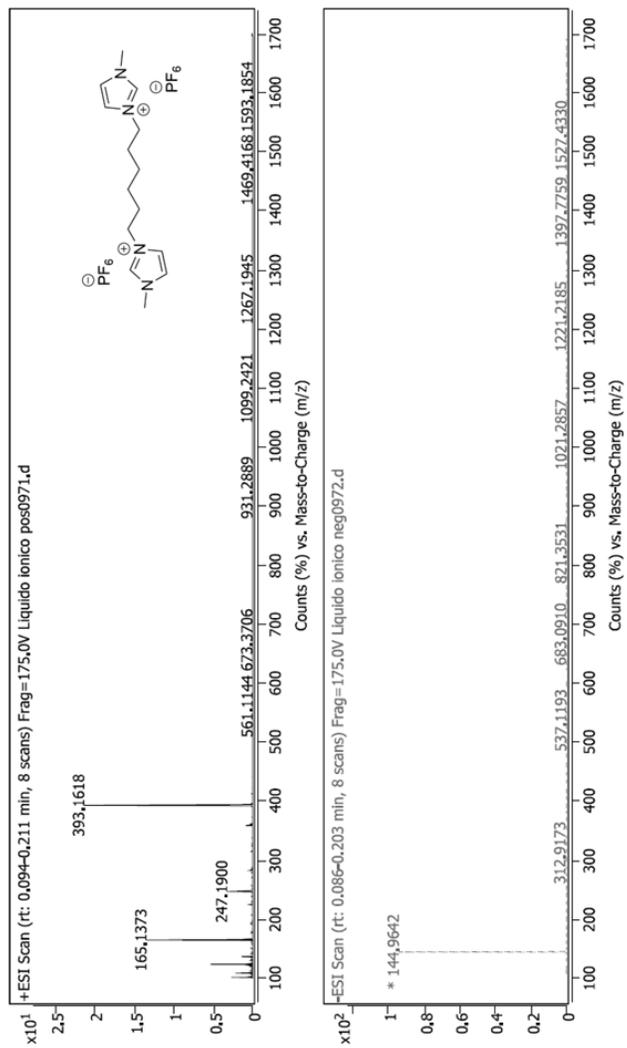


Figura A.6: Espectro masas de 2B.

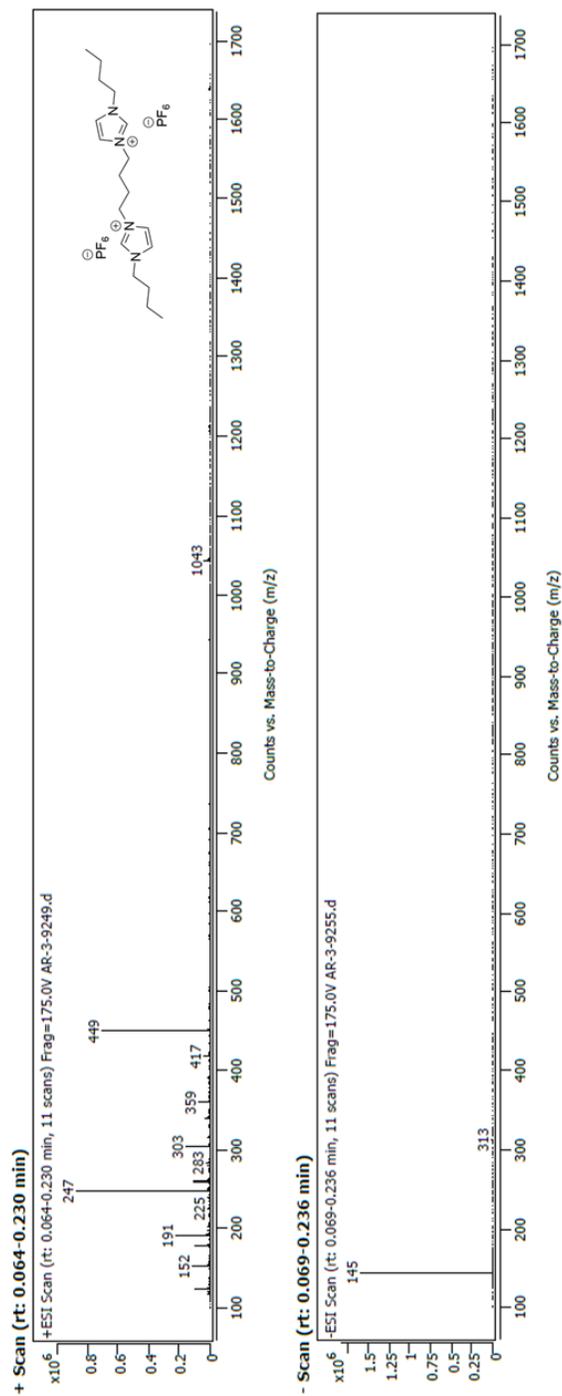


Figura A.7: Espectro masas de 3B.

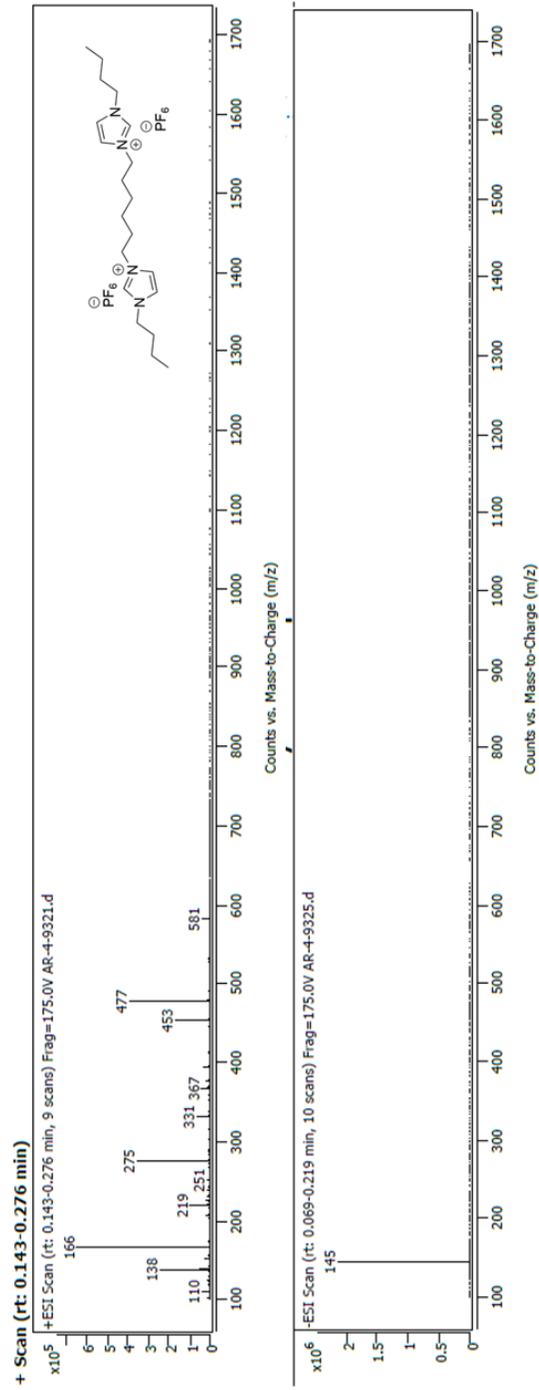


Figura A.8: Espectro masas de 4B.

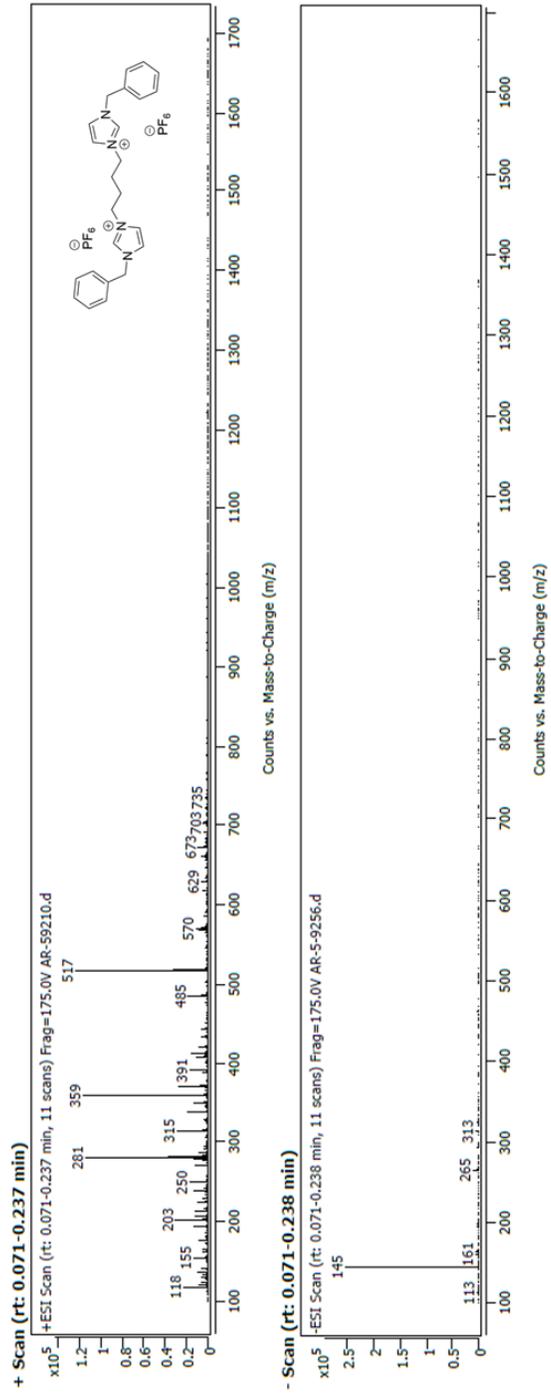


Figura A.9: Espectro masas de 5B.

A.3. Curvas de calibración

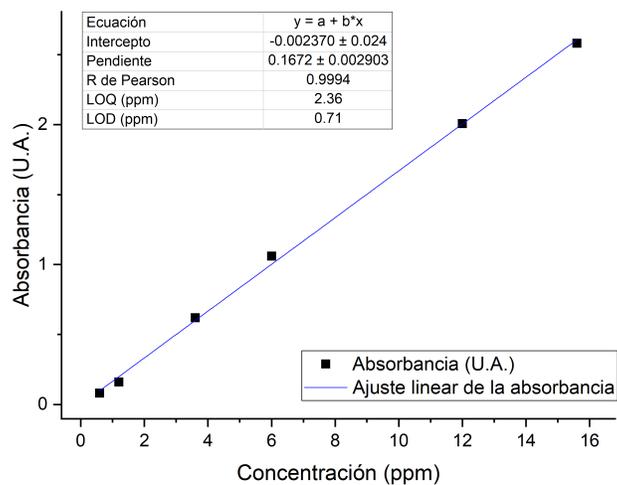


Figura A.10: Curva de calibración de AM.

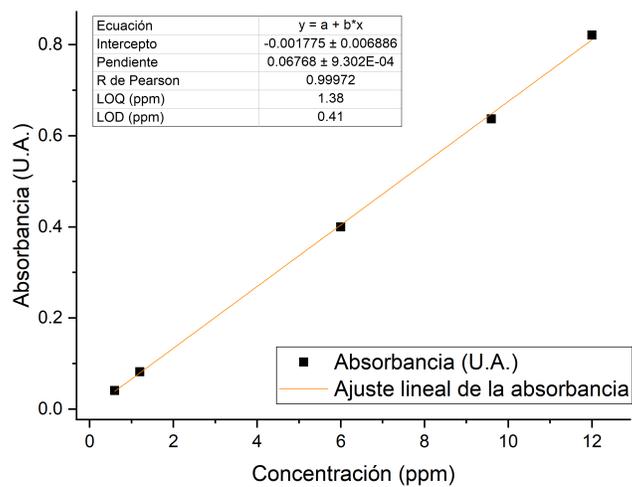


Figura A.11: Curva de calibración de NM.

A.4. ANOVA de dos factores

Tabla A.3: ANOVA de dos factores para los materiales 1B - 4B para AM

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor P	F crit
Filas (LIDH)	3.7284	3	1.2428	1.5580	0.2661	3.8625
Columnas (pH)	0.7681	3	0.2560	0.3210	0.8102	3.8625
Error	7.1794	9	0.7977			
Total	11.6759	15				

Tabla A.4: ANOVA de dos factores para los materiales 1B - 5B para AM

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor P	F crit
Filas (LIDH)	1528	4	381.9	497.2	3.24E-13	3.2592
Columnas (pH)	2.6797	3	0.8932	1.1631	0.3642	3.4903
Error	9.2161	12	0.7680			
Total	1539	19				

Tabla A.5: ANOVA de dos factores para los materiales 1B - 5B para NM

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor P	F crit
Filas (LIDH)	17338	5	3468	16.22	1.39E-05	2.9013
Columnas (pH)	621.5	3	207.2	0.9690	0.433147	3.2874
Error	3207	15	213.8			
Total	21166	23				