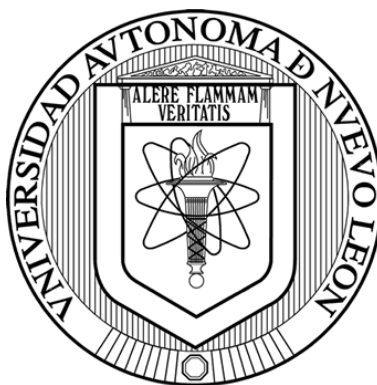


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Síntesis de un nuevo material absorbente a partir de  
poliuretano degradado con aplicación en la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$**

Por:

LQI. LUIS FERNANDO GÁMEZ BUSTOS

Como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias con  
orientación en Química y Tecnología Ambiental

Noviembre, 2025

## **Dedicatoria**

Quisiera dedicar este trabajo a mi familia por su amor incondicional, educación y protección que me han formado como persona. Su invaluable apoyo y dedicación me han dado la fuerza y las herramientas para enfrentar las circunstancias de la vida.

También quisiera dedicar este proyecto a un lugar muy especial, el laboratorio de cotorreo industrial, perdón, laboratorio de química industrial, que ha sido mi casa durante tres años, por todas esas personas que conocí y se convirtieron en mi segunda familia, por hacer más ameno este proyecto, por esas risas y momentos que guardaré con cariño.

A mis asesores la Dra. María Guadalupe por su apoyo en resolver mis dudas y la ayuda brindada para avanzar en este proyecto, también al Dr. Eugenio Hernández por haber confiado en mí desde que lo conocí, por brindarme el apoyo y ayuda dentro del laboratorio y fuera de este mismo.

Al doctor Luis Arturo, por su dedicación y apoyo incondicional, por siempre hacerme ver otras opciones y no dejar que me rinda, por esas pláticas que abarcaban desde el proyecto hasta la fórmula 1; por esos consejos dados, por confiar en mí, por todos los consejos y todas esas risas compartidas, por ser más que un asesor, un buen amigo.

## **Agradecimientos**

Quisiera agradecer primeramente a mis padres Sergio Gámez y Juany Bustos, a mi hermano Eduardo y mi abuela María Benita por siempre darme apoyo, cuidarme todos estos años de mi vida y por confiar en las decisiones tomadas en mi vida.

A mis asesores Dra. María Guadalupe por apoyarme y orientarme durante el proyecto y al Dr. Eugenio Hernández por confiar en mí desde la carrera y darme su apoyo para realizar la maestría.

También quisiera agradecer al Dr. Luis Arturo por siempre brindarme su apoyo, por escucharme y aclarar mis dudas, siempre darme ánimos para que no me rindiera: su dirección y consejos fueron fundamentales para que lograr finalizar este proyecto.

A mis amigos Martín, Iván y Karo por ser mi grupito de la carrera, por los momentos compartidos, tantas risas y siempre darme apoyo cuando lo necesitaba.

A los compañeros que trabajan en el Laboratorio de Química industrial, en especial a Camila, David, Brenda, Guillermo, Coral, Jaír, Diana y todos los demás que han sido parte de este proceso, por convertir el laboratorio en mi segunda casa y en especial por darme una familia en donde apoyarme, a todos los que alguna vez me dieron su apoyo les agradezco de corazón.

## Índice

CAPÍTULO I .....	- 7 -
INTRODUCCIÓN .....	- 7 -
CAPÍTULO II .....	- 9 -
Marco Teórico 2.1 Reciclaje de polímeros .....	- 9 -
2.2 Tipos de degradación .....	- 10 -
2.2.1 Aminólisis .....	- 11 -
2.2.2 Glicólisis .....	- 12 -
2.2.3 Acidólisis .....	- 12 -
2.3 Toxicidad del cobre .....	- 13 -
2.4 Remoción de metales por adsorción .....	- 13 -
2.5 Espectroscopía de Absorción atómica .....	- 15 -
2.6 Resonancia magnética nuclear .....	- 15 -
2.7 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier .....	- 15 -
2.8 Espectrometría de masas por MALDI-TOF .....	- 16 -
2.8 ANTECEDENTES .....	- 16 -
2.9 ANÁLISIS CRÍTICO .....	- 19 -
2.10 APORTACIÓN CIENTÍFICA .....	- 19 -
CAPÍTULO III .....	- 20 -
3.1 HIPÓTESIS .....	- 20 -
3.2.1 Objetivo General .....	- 20 -
3.2.2 Objetivos específicos: .....	- 20 -
3.3 METAS .....	- 20 -
CAPÍTULO IV .....	- 21 -
4.0 Equipos, materiales y metodología .....	- 21 -
4.1 Equipos .....	- 21 -
4.2 MATERIALES y REACTIVOS .....	- 21 -
4.2.1 Materiales .....	- 21 -
4.2.2 Reactivos .....	- 22 -
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	- 22 -
4.3.1. Síntesis del catalizador ( <b>DBU:AB</b> ) .....	- 22 -
4.3.2 Degradación de poliuretano .....	- 22 -
4.3.3 Determinación de remoción de Cobre .....	- 22 -

4.3.4 Determinación de pH .....	- 23 -
4.3.5 Cinética de remoción .....	- 24 -
4.3.6 Determinación de isothermas de adsorción.....	- 24 -
CAPÍTULO V .....	- 26 -
5. Resultados y Discusión .....	- 26 -
5.1 Síntesis del catalizador ( <b>DBU:AB</b> ) .....	- 26 -
5.2 Degradación de PU .....	- 27 -
5.3 Determinación de remoción de Cobre .....	- 31 -
5.4 Determinación de pH .....	- 32 -
5.5 Cinética de remoción .....	- 34 -
5.6 Determinación de isothermas de adsorción.....	- 35 -
VI. CONCLUSIONES .....	- 37 -
Perspectivas: .....	- 38 -
Referencias .....	- 38 -

### Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Estructuras de catalizados utilizados. ....	- 18 -
<b>Figura 2.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del catalizador DBU:AB.....	- 26 -
<b>Figura 3.</b> Espectro FT-IR del oligómero.....	- 28 -
<b>Figura 4.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del oligómero. ....	- 28 -
<b>Figure 5.</b> Espectro de análisis MALDI-TOF del oligómero.....	- 30 -
<b>Figura 6.</b> Estructura del oligómero. ....	- 30 -
<b>Figura 7.</b> Curva de calibración de estándares de Cu <sup>2+</sup> .....	- 31 -
<b>Figura 8.</b> Remoción con control de pH. ....	- 33 -
<b>Figura 9.</b> Gráfica de cinética de Cu <sup>2+</sup> . ....	- 34 -
<b>Figura 10.</b> Gráfico de modelo Laugmuir. ....	- 35 -
<b>Figura 11.</b> Gráfico de modelo Freundlinch. ....	- 36 -

### Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Datos de absorbentes derivados de PU. ....	- 18 -
<b>Tabla 2.</b> Concentración de Cu <sup>2+</sup> después de la remoción.....	- 32 -
<b>Tabla 3.</b> Efecto de pH en la remoción de Cu <sup>+2</sup> . ....	- 32 -
<b>Tabla 4.</b> Datos de ajuste de modelos cinéticos.....	- 34 -
<b>Tabla 5.</b> Datos de la remoción a diferente concentración. ....	- 35 -

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Reacción general de despolimerización de PU obtenido mediante proceso de aminólisis. ....	- 12 -
<b>Esquema 2.</b> Reacción general de despolimerización de PU obtenido mediante proceso de glicólisis. ....	- 12 -
<b>Esquema 3.</b> Degradación del poliuretano usando ácido carboxílico. ....	- 17 -
<b>Esquema 4.</b> Degradación del poliuretano usando un proceso de glicólisis. ....	- 17 -
<b>Esquema 5.</b> Reacción de catalizador ( <b>DBU:AB</b> ). ....	- 26 -

## Índice de Ecuaciones

<b>Ecuación 1.</b> Ecuación de remoción. ....	- 23 -
<b>Ecuación 2.</b> Ecuación de capacidad de adsorción. ....	- 23 -
<b>Ecuación 3.</b> Ecuación de pseudo-primer orden. ....	- 24 -
<b>Ecuación 4.</b> Ecuación de pseudo-segundo orden. ....	- 24 -
<b>Ecuación 5.</b> Ecuación lineal de Langmuir. ....	- 25 -
<b>Ecuación 6.</b> Ecuación lineal de Freundlich. ....	- 25 -

## Abreviaturas

PET	Polietilentereftalato
PU	Poliuretano
$\text{Cu}^{2+}$	ion divalente Cobre
KOAc	Acetato de potasio
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	Octoato de estaño
MEA	Monoetanolamina
$\text{Cr}^{6+}$	ion hexavalente Cromo
$\text{Pb}^{2+}$	ion divalente Plomo
$\text{Zn}^{2+}$	ion divalente Zinc
$\text{Cd}^{2+}$	ion divalente Cadmio
AB	Ácido Benzoico
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
FT-IR	Infrarrojo por transformada de Fourier
$\text{RMN-}^1\text{H}$	Resonancia magnética nuclear
MALDI-TOF	Espectrometría de masas por Ionización por Desorción/Ionización asistida por matriz y tiempo de vuelo
EAA	Espectroscopia de Absorción Atómica
$q_e$	Capacidad de adsorción
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nitrato cúprico Tetrahidratado
mg	miligramos
mL	mililitros
g	gramos
L	Litros

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

La contaminación en el planeta ha ido en aumento debido a diferentes factores antropogénicos tales como la deforestación, incineración de combustibles fósiles, los desechos industriales y desechos de artículos comerciales, entre otros. Los artículos comerciales elaborados a partir de plásticos son fundamentales en las tecnologías actuales, pero al mismo tiempo generan alta tasa de residuos en el planeta [1].

La acumulación de residuos plásticos se ha convertido en uno de los problemas medioambientales más importantes de la actualidad, debido a que los plásticos se producen y desechan más rápido de lo que se usan. Como resultado, gran parte de estos residuos terminan en el medio ambiente afectando tanto la flora como la fauna. En la actualidad, el planeta no posee los métodos necesarios para hacerle frente a todos los desechos producidos día con día [2].

Debido a la gran cantidad de desechos plásticos generados a nivel mundial, en los últimos años se han desarrollado métodos de reciclaje como la trituración o molienda. Estos métodos son utilizados principalmente en los plásticos que generan mayor cantidad de residuos, tales como el PET (Polietilentereftalato) y el poliuretano (PU), que son de los más consumidos día a día y por consiguiente generan mayor cantidad de desechos [3].

El PU tiene una tasa de producción alrededor del 8 % a nivel mundial, dentro de las diversas aplicaciones se usa en la fabricación de calzado y muebles, en la industria del automovilismo e incluso en la industria electrónica. Existen dos grupos de poliuretano: espumas que se encuentran en forma rígida o flexible y el segundo grupo está conformado por adhesivos, recubrimientos y selladores. Todas estas aplicaciones se deben a que el poliuretano presenta propiedades de flexibilidad, aislamiento térmico, durabilidad, ligereza, además de tener un bajo costo de producción [4,5]. Debido a esta amplia gama de aplicaciones, el PU es considerado como uno de los plásticos que más



contaminan, generando un problema debido a que, como muchos plásticos no biodegradables, se acumulan en gran cantidad causando desequilibrio ya sea en la flora y/o fauna; cuando se arrojan indiscriminadamente en el núcleo urbano causan problemas de acumulación de basura, taponamiento de alcantarillas, contaminación visual, etc.

Debido a lo anterior se pretende ayudar a la disminución de este problema mediante el reciclado del PU con la finalidad de reutilizarlo. El reciclado de los polímeros, incluyendo el PU, se lleva a cabo mediante varias vías, ya sea reutilizándolo directamente sin hacer ningún cambio en su estructura (reciclado mecánico) o degradándolo químicamente para obtener productos que sean utilizados como materia prima en la generación de nuevos materiales. [6,7]

Por otro lado, aunado lo anterior al rápido crecimiento del sector industrial, tenemos la problemática de contaminación con descargas de desechos en los cuerpos de agua; estos desechos contienen colorantes, aditivos y metales [8]. Estos últimos representan otra preocupación, debido a que aún a baja concentración, muchos son muy tóxicos para los seres vivos. Es por ello por lo que existe la necesidad de desarrollar estrategias combinadas que ayuden en la disminución de estos contaminantes, generando materiales que presenten la capacidad de remover dichos contaminantes de los cuerpos de agua [9].

Por lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se propone obtener un nuevo compuesto a partir de la degradación química del PU espumado obtenido de desechos industriales, y aplicarlo para remover selectivamente el  $\text{Cu}^{2+}$  presente como contaminante en solución acuosa. Mediante esta estrategia, se pretende atacar dos problemáticas: la acumulación de PU de desecho en el ambiente y la contaminación de cuerpos de agua por la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ .

## CAPÍTULO II

### Marco Teórico

#### 2.1 Reciclaje de polímeros

El alto aumento de la demanda de artículos comerciales fabricados a partir de polímeros provoca un problema a nivel mundial en cuestión del aumento de los desechos de estos artículos al momento de cumplir su uso principal. Por ello la producción de polímeros ha estado siempre vinculada al desafío de lograr su reutilización. Ya que si estos materiales no se reutilizan, su desecho genera un grave problema: cada año se eliminan decenas de millones de toneladas de polímeros, lo que provoca serias consecuencias ecológicas y sociales. [10,11]

En la actualidad existen diferentes métodos para disponer estos residuos plásticos, uno de ellas son los depósitos de desechos en vertederos, pero esto es inadecuado ya que los polímeros una vez procesados ocupan un alto espacio debido a su volumen. Otra estrategia para eliminarlos es incinerarlos para recuperar la energía generada y usarla mecánicamente, lo cual resulta cada vez menos atractivo por su alto costo, la poca disponibilidad de espacio y también por la escasa sostenibilidad. [12] Otro método de reciclaje es llamado reciclaje mecánico, este método busca reutilizar los desechos generados y clasificarlos para luego lavarlos y secarlos, para ser procesados y reutilizarlos para generar un nuevo material o artículo comercial. Mediante la clasificación de acuerdo con el tipo de polímero, es posible la reutilización de los plásticos con las propiedades de cada uno. [13,14]

Desafortunadamente, este método de reciclado mecánico presenta ciertos inconvenientes, ya que los polímeros tienen cierto tiempo de vida media, dependiendo del tipo y sus propiedades, se reutilizan solo entre dos y tres ciclos, ya que a mayor reprocesado mayor degradación, por lo que al final muchos de los residuos terminan de igual forma en los vertederos para ser incinerados y/o confinados. [15]

El reciclaje químico presenta algunas ventajas respecto al reciclado mecánico, una es aprovechar los subproductos generados a partir de la degradación química de los polímeros. Específicamente los residuos generados del PU degradado causan daños al ambiente, por lo cual se busca utilizar este proceso de degradación química para darle una aplicación a los productos obtenidos, como por ejemplo usarlos como precursores de otros compuestos o reutilizarlos para generar de nuevo el PU. [16].

En general en el reciclado de polímeros mediante degradación química se busca hacer reaccionar los polímeros con compuestos que rompan las cadenas poliméricas a menor tamaño, incluso hasta convertirlos en subproductos como monómeros u oligómeros; y que estos subproductos generados sean usados como materia prima para producir nuevos productos poliméricos e incluso volver a generar el polímero del cual se obtuvieron. [17]

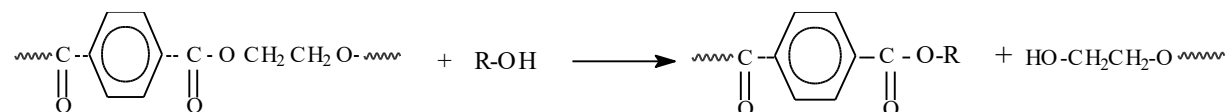
## 2.2 Tipos de degradación

En la actualidad el reciclaje químico ayuda a la reutilización de productos poliméricos mediante la despolimerización química, en este proceso se requiere que los productos obtenidos presenten una pureza alta y estructura química adecuada para ser reutilizado. El poliuretano es uno de los polímeros que mejor presentan estas características al momento de tenerlo en áreas de reciclaje, para este polímero se utilizan diferentes tipos de degradación, dando que dependiendo los reactivos a usar, se obtendrán diferentes subproductos. Las reacciones a las cuales puede ser sometido un polímero para su degradación química se dividen en cuatro grupos: hidrólisis, alcoholólisis, acidólisis y aminólisis. A continuación, se presenta un esquema general de cada tipo de reacción [18,19]:

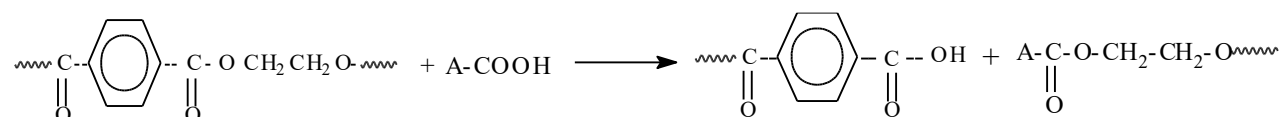
### a) Hidrólisis



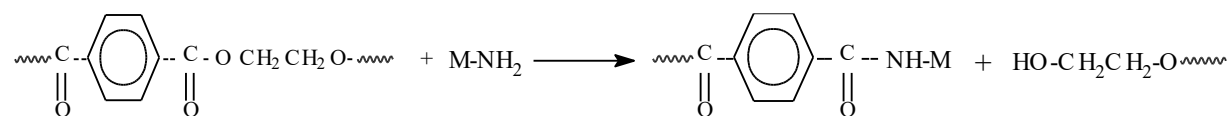
b) Alcohólisis



c) Acidólisis



d) Aminólisis

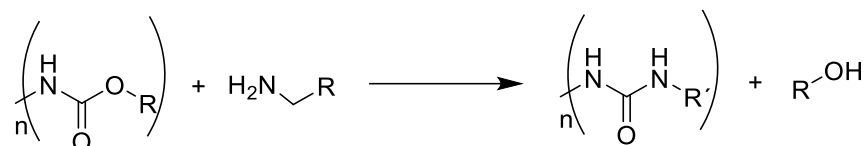


En general los anteriores procesos se basan en el rompimiento de las cadenas poliméricas por la presencia de un agente nucleófilo, el cual contiene grupos con átomos que tienen electrones libres capaces de causar ataque nucleofílico sobre un grupo lábil de la estructura del polímero, ocasionando a la vez rompimiento de la cadena, si este es parcial se rompe solo hasta oligómeros; bajo ciertas condiciones de reacción se puede llegar hasta la obtención de los monómeros de partida. Describiremos a continuación las tres reacciones de degradación más importantes, que se llevan a cabo específicamente en PU.

### 2.2.1 Aminólisis

Uno de los procesos químicos usados para la degradación de este polímero (en general de muchos otros) es la aminólisis, este proceso consiste en usar un agente nucleófilo

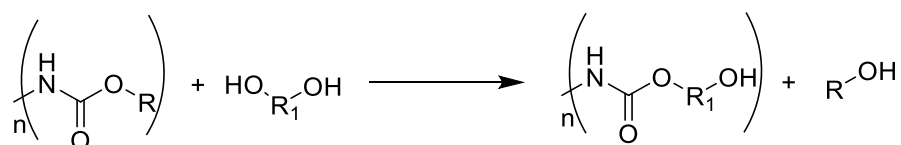
que presente un grupo amino, el cual ayuda en la degradación de este mismo generando como subproductos ureas y poliol, tal como se muestra en el Esquema 1 [20].



**Esquema 1.** Reacción general de despolimerización de PU obtenido mediante proceso de aminólisis.

### 2.2.2 Glicólisis

La glicólisis es una reacción química en la cual se utiliza grupos funcionales OH en lugar de urea, es el proceso más utilizado en la despolimerización de PU. En este proceso se utiliza dietilenglicol como agente nucleófilo, puede o no utilizarse catalizadores (depende de la cantidad de agente nucleófilo). El glicol es capaz de soportar alta temperatura, además este por sí solo puede generar el rompimiento de la cadena del PU debido a la alta eficacia de los grupos OH para atacar el carbono del grupo carbonilo (**Esquema 2**). [21]



**Esquema 2.** Reacción general de despolimerización de PU obtenido mediante proceso de glicólisis.

### 2.2.3 Acidólisis

Otro proceso de despolimerización del PU es la acidólisis, en la cual se utiliza un ácido orgánico o inorgánico; dependiendo del ácido empleado se obtendrán diferentes subproductos, si se utiliza un ácido orgánico se obtendrán grupos amina, amida, hidroxilos y polioles. En cambio, si se emplea un ácido inorgánico se obtienen como subproductos polioles, sales de amina y dióxido de carbono. [22]

### 2.3 Toxicidad del cobre

La contaminación de metales en los cuerpos de agua ha ido en aumento en los últimos años, debido al alto crecimiento del sector industrial. El uso principal de este metal está en la industria eléctrica y electrónica, en construcción, en la industria automotriz y de transporte, así como en la industria química. Refiriéndose puntualmente al caso del cobre, el INEGI reporta que en el año 2022 México representaba aproximadamente el 3 % de la producción mundial de cobre, ubicándose en el décimo lugar global. En 2023 se produjeron 699,118 toneladas de cobre, una disminución del 7.3 % respecto a 2022. Y finalmente en el 2024 se estima que México produjo alrededor de 700,000 toneladas, manteniéndose en el 10º puesto mundial. [23]

La contaminación debido al cobre es un tema que representa peligro para la salud, en algunos estudios se ha encontrado la presencia de cobre en cantidades desde 2.5 hasta 10,000 ppm en diferentes cuerpos de agua [24]. La norma mexicana NOM-127-SSA1-2021, establece que el límite permisible de cobre en cuerpos de agua es 2 mg/L, esto sería en mejor de los casos, debido a que en México se presenta una alta demanda en el sector de la metalurgia. [25]

### 2.4 Remoción de metales por adsorción

La remoción de metales mediante adsorción es de gran ayuda para la remediación en los cuerpos de agua en el ambiente, ya que durante este proceso se generan interacciones entre los metales contaminantes y el agente de remoción, dichas interacciones provocan en la mayoría de los casos la retención de los metales, que a la vez son removidos del agua en la que causan contaminación. Estas interacciones se dan principalmente por enlace químico, intercambio iónico o fuerzas de atracción.

El agente de remoción debe de cumplir ciertas características para ser considerado como tal; entre ellas no debe ser tóxico, debe ser barato, reutilizable preferentemente y fácil de obtener. [26]

La adsorción presenta dos tipos principales:

1.- Quimisorción es un proceso mediante el cual las moléculas o átomos se adhieren a una superficie sólida a través de enlaces químicos. Entre las características principales de la quimisorción son que utilizan enlaces químicos específicos (puede ser covalente o iónico), Irreversibilidad o reversibilidad limitada, alta energía de adsorción (generalmente entre 40–800 kJ/mol), especificidad química (solo ocurre si existe afinidad química entre el adsorbato y el adsorbente), una sola capa (monocapa) y dependencia de la temperatura.[27]

2.- Fisisorción es un proceso superficial en el cual las moléculas de un gas o un líquido se adhieren a la superficie de un sólido debido a fuerzas de Van der Waals o interacciones físicas débiles, sin que se formen enlaces químicos [28]. Entre las características principales de la fisisorción resaltan que es un fenómeno reversible, requiere bajas energías de adsorción (entre 5 y 40 kJ/mol). No hay transferencia electrónica ni formación de enlaces químicos. Puede ocurrir a baja temperatura y suele aumentar al disminuir la temperatura. Tiende a formar multicapas sobre la superficie. Es dependiente de la presión y la temperatura. [29]

Para que el proceso de remoción sea de mayor eficiencia, debemos tomar en cuenta factores como temperatura, concentración del metal y pH, este último es de gran importancia, debido que la variación del pH es un factor clave en la remoción ya que afecta la especiación química generando fenómenos como la precipitación, la adsorción en sí misma y la formación de complejos. [30,31]

La especiación química involucra además de los tres fenómenos mencionados arriba, el estado de oxidación; en el caso de remoción de metales involucrado, donde al variar el pH básico haría que el metal tienda a precipitar en formación de sales (hidróxidos) y a pH ácidos se encuentre el metal en cationes libres o en complejos disueltos en la matriz. [32]

El estudio de estos análisis hace comprender la forma en que interactúa la especie de interés en el medio que se encuentra dependiendo del pH; por ejemplo, si especies

forman diferentes ligantes ya sea orgánicos o inorgánicos, si tiene influencia su peso molecular, si se encuentra materia orgánica disuelta (como contaminantes), si surgen otro tipo de reacciones en el medio, además de otros factores antes mencionados. [33]

## 2.5 Espectroscopía de Absorción atómica

Este proceso analítico nos ayuda a medir la concentración del metal presente en la muestra y lo hace midiendo la radiación absorbida en estado fundamental de los átomos del elemento y con una determinada longitud de onda establecido, esto a partir de que la muestra es aspirada (la muestra debe presentarse en solución) hacia una flama para ser convertida en vapor, donde los átomos del elemento serán excitados por la temperatura alta de la flama, ayudando a que la energía electrónica de los átomos aumente y regrese a su estado fundamental y así producir fotones, que serán detectados y generarán un espectro de absorción. [34]

## 2.6 Resonancia magnética nuclear

La RMN es una de las técnicas de caracterización más usadas, debido a que puede determinar la estructura molecular del compuesto que se analiza, ya que en esta técnica se detecta la interacción de los núcleos que giran en un campo magnético fuerte y que poseen un espín, las señales emitidas dependen de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín del átomo, obteniendo un espectro de frecuencia a intensidad y las variaciones en las frecuencias de absorción de la resonancia magnética nuclear, que se producen debido al diferente apantallamiento de los núcleos, se denominan desplazamientos químicos. [35,36]

## 2.7 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

Es una técnica muy empleada debido a que detecta grupos funcionales presentes en el compuesto de estudio, mediante la medición de la absorción de luz infrarroja, en un rango de número de onda de  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  o longitudes de onda de  $2.5\text{-}15\text{ mm}$ . Además para



que el compuesto absorba luz infrarroja, debe tener momento dipolar en sus enlaces. En un espectro infrarrojo la intensidad de la banda de absorción depende de la magnitud del cambio en el momento dipolar; cuanto mayor es el cambio, más fuerte es la absorción. Cuando el enlace se estira, al aumentar la distancia entre los átomos aumenta el momento dipolar. [37]

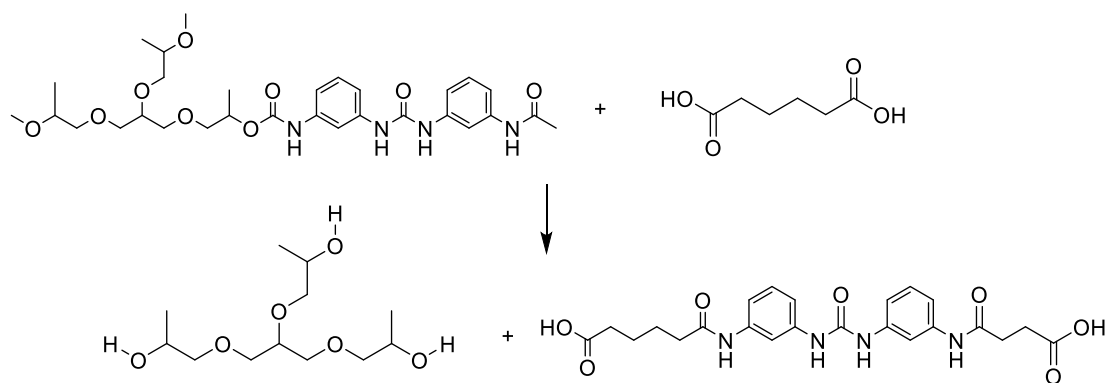
## 2.8 Espectrometría de masas por MALDI-TOF

Se sabe que para determinar una masa exacta de un compuesto se puede emplear la espectrometría de masas, aunque este equipo puede ser de diferentes componentes, dependiendo de su aplicación, una de esas modificaciones es tener el equipo con nombre de MALDI-TOF, el cual es empleado para determinar la masa/carga ( $m/z$ ) de proteínas, péptidos, biomoléculas (estudios biológicos) [38] y polímeros [39]. Es de gran ayuda para poder determinar la masa molecular promedio, identificación de grupos terminales y la dispersidad, son algunos de los datos que proporciona el uso de la técnica en la caracterización de polímeros. [40]

## 2.8 ANTECEDENTES

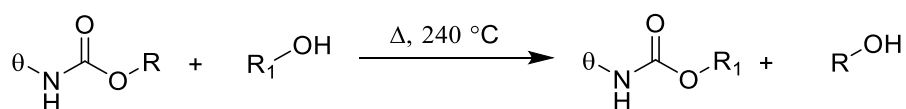
En los últimos años la contaminación por plásticos en el ambiente ha sido un problema que aumenta de manera drástica y preocupante, debido a mal manejo de los desechos comerciales e industriales; por lo cual se ha buscado usar técnicas de reciclaje de este tipo de materiales para disminuir el impacto ambiental. Una de las opciones es el reciclaje químico, el cual busca degradar mediante reacciones químicas con el fin de obtener materia prima para generar materiales de mayor valor comercial. Por ejemplo, hay reportes de varios procesos para degradar PU para reutilizar los residuos que se generan como precursores de otros compuestos para ser utilizados en varias aplicaciones, una de esas es remoción selectiva de iones metálicos.

En 2020, Gama N. y colaboradores [41], lograron la degradación de una mezcla de residuos de PU flexible mediante acidólisis (**Esquema 3**), utilizando ácido succínico y uno de los desechos que surgieron de la degradación llamado poliol, fue usado para generar nuevas esponjas que mostraron un aumento en su flexibilidad.



**Esquema 3.** Degradación del poliuretano usando ácido carboxílico.

En 2023, Boaretti C. y colaboradores [5], llevaron a cabo la degradación usando un proceso de glicólisis (**Esquema 4**), en el cual realizaron una comparación con un procedimiento convencional de calentamiento contra irradiación de microondas utilizando también tres diferentes catalizadores, los cuales fueron acetato de potasio (KOAc), octoato de estaño ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) y monoetanolamina (MEA) este último presentó menor efectividad para acelerar la reacción de degradación. También se observó que al usar microondas el tiempo se redujo en 94%, además uno de los residuos del proceso (poliol) se reutilizó para volver a formar esponjas rígidas de poliuretano.



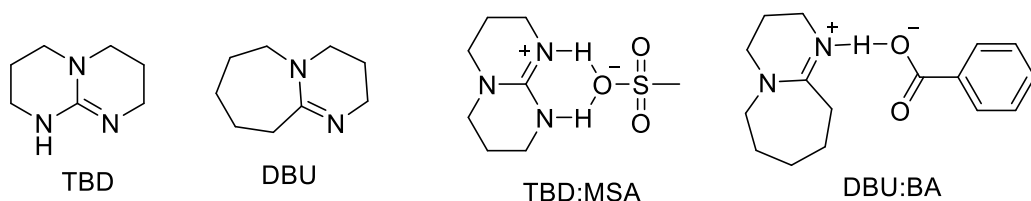
$\theta$ = Es el sustituyente del polímero de isocianato.

R= Es el sustituyente del poliol.

$\text{R}_1$ = Es el derivado del agente glicólico.

**Esquema 4.** Degradación del poliuretano usando un proceso de glicólisis.

En 2022 Olazabal y colaboradores [42], llevaron a cabo la degradación de diferentes PU comerciales usando un proceso de aminólisis, con el fin de recuperar el poliol y generar además diureas, esto a partir del uso de diaminas, las cuales ayudaban a romper en un punto específico de la cadena principal del PU y así generar estos productos, hicieron diferentes procesos de degradación usando cuatro diferentes solventes de amina y cuatro diferentes diaminas, además de variar el tipo de catalizador (**Figura 1**).



**Figura 1.** Estructuras de catalizados utilizados.

Se ha encontrado información de agentes de remoción derivados de PU que presentan afinidad de remover iones metálicos, entre ellos el  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Tabla 1.** Datos de absorbentes derivados de PU.

Metal	Adsorbente	$q_{\max}$	pH	Eficiencia de remoción (%)	Ref.
$\text{Cu}^{2+}$	<i>Ascophyllum nodosum</i> inmovilizado en espuma de poliuretano hidrófila	34.95 mg/g	5	30%	[43]
$\text{Cr}^{6+}$ $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}$	Composito a partir de PU y quitina (PPU10X)	$\text{Cr}^{6+}$ 32.258 $\text{Pb}^{2+}$ 14.62 $\text{Cu}^{2+}$ 6.653 $\text{Zn}^{2+}$ 14.641 (todos en mg/g)	-	$\text{Cr}$ 39.41% $\text{Pb}$ 34.08% $\text{Cu}$ 13.01% $\text{Zn}$ 14.41%	[44]
$\text{Cr}^{6+}$	Nanocomposito de PU impregnado con	600 mg/g	2	94.57%	[45]

	nanopartículas de hierro				
Cd <sup>2+</sup>	Inmovilización de <i>Anabaena sp</i> ATCC 33047 con red de PU	162 mg/g	7	80%	[46]
Pb <sup>2+</sup>	Composito de PU con alginato (NB-9000B)	16.3 mg/g	5	65%	[47]

## 2.9 ANÁLISIS CRÍTICO

En la literatura se encuentran varios reportes sobre métodos de degradación para los desechos de poliuretano, en la mayoría de los casos llevan a cabo estos métodos para la recuperación de polioliol, grupo funcional del poliuretano, el polioliol fue almacenado para reutilizarlo en la formación de esponjas de poliuretano y determinar si las propiedades que presenten modificaron el material original, pero los demás subproductos (oligómeros del poliuretano degradado) no son usados y en su mayoría los desecharon; por lo cual en este presente trabajo se realizará la obtención de un nuevo material absorbente a partir de desechos de PU, ya que en la literatura se encuentran varios agentes de remoción derivados de PU, pero sin llegar a degradarlos, solo modificando o acoplando reactivos para su posterior uso en la remoción de metales en solución acuosa, en este trabajo se quiere preparar un material absorbente a partir de poliuretano degradado con el objetivo de remover el Cu<sup>2+</sup> presente como contaminante en cuerpos de agua.

## 2.10 APORTACIÓN CIENTÍFICA

Síntesis de un nuevo agente de remoción mediante un proceso de aminólisis a partir de la degradación parcial del poliuretano de desecho, para remover Cu<sup>2+</sup> presente como contaminante en agua.

## CAPÍTULO III

### 3.1 HIPÓTESIS

El agente de remoción obtenido mediante proceso de aminólisis de PU, remueve más del 80% de  $\text{Cu}^{2+}$  presente en medio acuoso.

### 3.2 OBJETIVOS

#### 3.2.1 Objetivo General

Remover  $\text{Cu}^{2+}$  en medio acuoso empleando el agente de remoción, obtenido mediante la aminólisis de PU de desecho.

#### 3.2.2 Objetivos específicos:

- Caracterizar el PU de desecho.
- Establecer condiciones de tiempo y temperatura en la degradación del PU.
- Purificar el producto de interés obtenido y caracterizarlo por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN-  $^1\text{H}$ ) y espectrometría de masas de MALDI-TOF.
- Evaluar la eficiencia del compuesto absorbente obtenido en la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  usando Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) para su análisis.
- Establecer las mejores condiciones: pH, concentración de metal y tiempo, para la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución acuosa.

### 3.3 METAS

- Participar al menos en un congreso nacional o internacional.
- Obtener el título de Maestría en ciencias con orientación en Química y Tecnología Ambiental.
- Escribir un artículo de divulgación científica.

## CAPÍTULO IV

### 4.0 Equipos, materiales y metodología

La síntesis de los compuestos se llevará a cabo en el Laboratorio de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas. A continuación se presenta la metodología que se utilizó en la síntesis, así como los equipos y materiales necesarios para la realización de este proyecto.

#### 4.1 Equipos

- **Espectroscopía IR.** Ubicado en el Laboratorio de Instrumentación analítica de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Cd. Universitaria.
- **Espectroscopía RMN.** Ubicado en el edificio de síntesis de polímeros, Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) en Saltillo, Coah.
- **Espectrometría de masas de MALDI-TOF.** Ubicado en el edificio D, Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) en Saltillo, Coah.
- **Espectroscopía de absorción atómica.** Ubicado en el Laboratorio de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Cd. Universitaria.

#### 4.2 MATERIALES y REACTIVOS

##### 4.2.1 Materiales

- Vasos de precipitados de 50, 100, 200, 250 mL
- Pipeta volumétrica de 0.5, 1, 2, 3, 5, 10 mL
- Propipeta
- Matraz volumétrico de 10, 20, 50, 100, 250 mL
- Papel filtro
- Matraz bola de 50 mL
- Agitadores magnéticos
- Tubos de ensayo de 18x15
- Espátulas
- Embudo de filtración

- Tubos falcón de 50 mL

#### 4.2.2 Reactivos

- Nitrato cúprico (**Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)
- 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (**DBU**)
- Ácido benzoico (**AB**)
- Desecho de poliuretano (**PU**)
- Dietanolamina
- Agua destilada
- Éter etílico
- Metanol

### 4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 4.3.1. Síntesis del catalizador (**DBU:AB**)

El compuesto DBU:AB, fue sintetizado usando 1.6 g (13.79 mmol) de ácido benzoico, 2 mL (13.79 mmol) de DBU y 15 mL de metanol como solvente, esto fue reaccionándolo en un matraz bola de una boca en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, por último, se evaporó el metanol.

#### 4.3.2 Degradación de poliuretano

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL se colocó 1 g de poliuretano (cortado en trozos pequeños) y 0.2 g del DBU:AB, posteriormente se adicionó 15 mL de dietanolamina y se calentó a 200 °C usando una plancha de calentamiento con agitación constante durante 3 h. Al pasar este tiempo se agregó agua destilada para la precipitación de un sólido, la mezcla se filtró por gravedad y se llevó a secar el sólido obtenido.

#### 4.3.3 Determinación de remoción de Cobre

A partir de una solución stock de 1000 ppm se preparó un estándar de Cu<sup>2+</sup> de 50 ppm. A partir de este se prepararon los estándares de 1, 2.5, 5, 10 y 15 ppm de Cu<sup>+2</sup> con la finalidad de realizar una curva de calibración. Previamente se preparó una solución estándar con concentración de 11.59 ppm de Cu<sup>2+</sup> a partir de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O y se tomó

50 mL de esta para colocarla en un vaso de precipitado y se adicionó 50 mg del absorbente, se dejó agitando durante 120 min y se determinó la concentración del metal, la remoción y la capacidad de adsorción mediante EAA usando una lampara de cátodo hueco de cobre y longitud de onda de 324.5 nm.

Usando las siguientes ecuaciones se obtuvo la remoción expresada en porcentaje y la capacidad de adsorción:

**Ecuación 1.** Ecuación de remoción.

$$\% \text{ Remoción} = \left( \frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100$$

**Ecuación 2.** Ecuación de capacidad de adsorción.

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{w}$$

Donde:

C<sub>o</sub>= Concentración inicial.

C<sub>f</sub>= Concentración final.

V= Volumen.

W= masa.

q= Capacidad de adsorción.

#### 4.3.4 Determinación de pH

Se preparó 300 mL de muestra problema con una concentración de 7.47 ppm, 12.06 ppm y 13.14 ppm de Cu<sup>2+</sup> a partir de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O, enseguida se tomaron 50 mL de la disolución preparada y se colocaron en un vaso de precipitado de 50 mL con 50 mg del agente de remoción, durante 120 min a pH determinado de 3, 4, 5 y 6, además de un proceso sin variar el pH como muestra control. Después de cumplir el tiempo establecido, la muestra se centrifugó, se separó por decantación y se determinó la concentración del metal y del estándar mediante EAA. Con estos parámetros, se determinó el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción.



#### 4.3.5 Cinética de remoción

Se preparó 560 mL de una solución problema de 30 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Después se trasvasó la solución completa a un vaso de precipitado de 600 mL con 480 mg del agente de remoción. Se tomó una muestra de 7.5 mL en la primer hora cada 15 min, luego la segunda hora se tomó cada 30 min y las ultimas dos muestra fueron hasta pasar los 60 min entre muestreo, se decantaron y se determinó la concentración del metal y del estándar mediante EAA, con estos parámetros se determinó la remoción y la capacidad de adsorción, además se realizaron los cálculos usando la Ecuación 3 [48] y la Ecuación 4 [48], mismas que determinan el modelo cinético al cual se ajusta mejor el proceso de remoción.

**Ecuación 3.** Ecuación de pseudo-primer orden.

$$q = q_e(1 - \exp(-kt))$$

**Ecuación 4.** Ecuación de pseudo-segundo orden.

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{(1 + q_e k_2 t)}$$

Donde:

$q_e$ : Capacidad de adsorción en el equilibrio

$k$ : Constante de velocidad del pseudo-primer orden.

$K_2$ : Constante de velocidad del pseudo-segundo orden.

$q$ : Capacidad de adsorción.

$t$ : Tiempo

#### 4.3.6 Determinación de isotermas de adsorción

Se prepararon muestras problema de 50, 30, 20, 10, 5 y 1 ppm para  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente en un vaso de precipitados de 150 mL se colocaron 100 mL de cada muestra problema con 50 mg del compuesto absorbente durante 60 min. Por último, se decantó y se determinó la concentración del estándar y de cada muestra después de la remoción por EAA para determinar la remoción y la capacidad de

adsorción. También se determinó el modelo matemático al que mejor se ajustan si a Langmuir [49] o Freundlich [49].

**Ecuación 5.** Ecuación lineal de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_e k_l} + \frac{1}{q_e} C$$

**Ecuación 6.** Ecuación lineal de Freundlich.

$$\log q_e = \log k_l + \frac{1}{n} (\log C_e)$$

Donde:

C<sub>e</sub>: Concentración en el equilibrio.

q<sub>e</sub>: Capacidad de adsorción en el equilibrio.

K<sub>1</sub>: Constante de equilibrio.

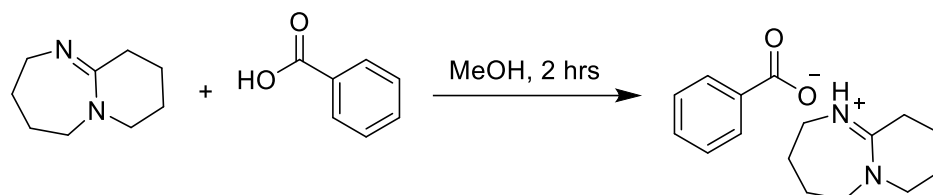
n: Intensidad de adsorción

# CAPÍTULO V

## 5. Resultados y Discusión

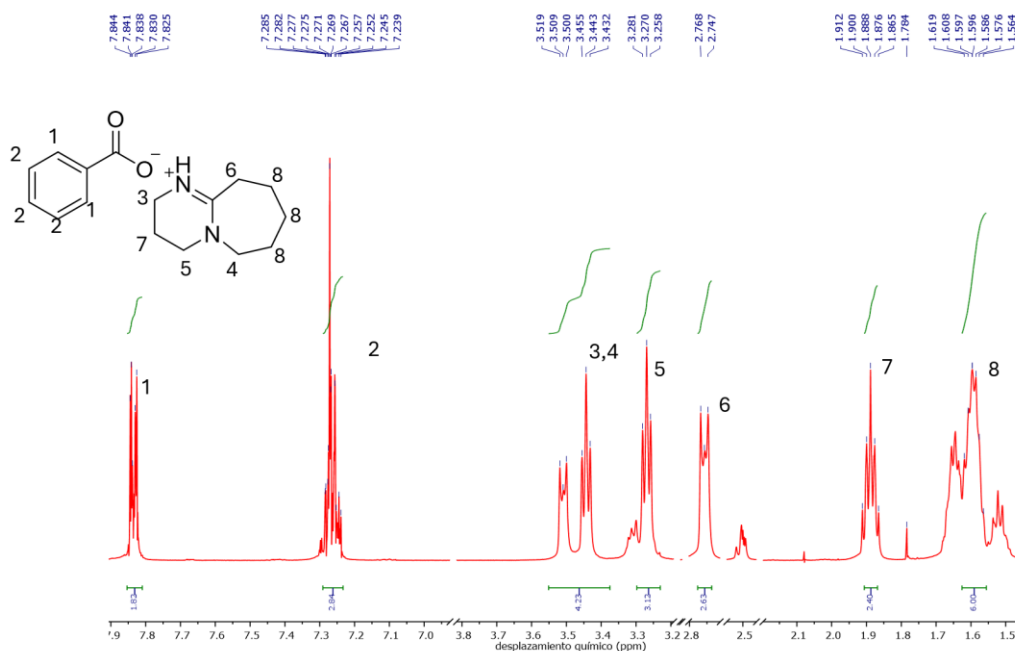
### 5.1 Síntesis del catalizador (DBU:AB)

Primero se preparó el catalizador, el cual fue obtenido al hacer reaccionar ácido benzoico y DBU (**Esquema 5**), se obtuvo un rendimiento de reacción de 88% y el compuesto es un sólido higroscópico de color blanco.



**Esquema 5.** Reacción de catalizador (DBU:AB).

Se le realizó análisis de RMN-<sup>1</sup>H con la finalidad de confirmar la estructura del catalizador, en la Figura 2 se muestra el espectro obtenido.



**Figura 2.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del catalizador DBU:AB.

Se observan las señales de desplazamiento en 7.8 ppm que corresponden a los protones marcados (1) los cuales presentan un desplazamiento hacia campo bajo, debido a su cercanía con el grupo  $\text{COO}^-$  el cual desprotege a los protones y tienen una constante de acoplamiento de  $J = 7.5 \text{ Hz}$  e  $J = 1.9 \text{ Hz}$ , también en 7.2 ppm se presentan los protones restantes del anillo aromático del ácido benzoico los cuales al compartir un entorno químico similar hace que aparezca una señal multiplete, continuando con el análisis del espectro se presentan diferentes señales que presenta la DBU, como son los protones que se encuentran a un desplazamiento de 3.5 ppm (3), 3.4 ppm (4) y 3.2 ppm (5) se encuentran en cercanía entre ellos debido a que se encuentra desprotegidos por la cercanía al nitrógeno. Mediante la información obtenida por esta técnica de caracterización, se concluye que el catalizador obtenido efectivamente es DBU:AB.

## 5.2 Degradación de PU

Para llevar a cabo la degradación del poliuretano, se utilizó como referencia una degradación reportada Olazabal *et al* (2022), en el cual vieron que al usar diaminas favorecían la formación de diureas las cuales por la estructura que presentan pueden aplicarse en la remoción de metales pesados.

Posteriormente se llevó a cabo el procedimiento de degradación, donde se obtuvo un sólido con apariencia de pasta color amarillento, se procedió hacerle análisis mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (**Figura 3**), aparecen las bandas de N-H a  $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  (color amarillo) y presentando un ensañamiento, esto debido a que presenta interacciones intermoleculares con enlaces de hidrógeno, también se observa una banda típica de C-H a  $2950 \text{ cm}^{-1}$  (color rojo), así como una banda del grupo carbonilo ( $\text{C=O}$ ) a  $1686 \text{ cm}^{-1}$  (color azul) y una banda de C-N a  $1456 \text{ cm}^{-1}$  (color morado), por último aparece una banda de C-O a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  (color naranja), el análisis confirma que tipos de grupos funcionales se presentan y ayuda a tener una idea general del tipo de estructura que presenta el compuesto obtenido.



El espectro RMN-<sup>1</sup>H muestra señales de desplazamiento esperados en 4.8, 3.7 y 3.3 ppm que corresponden a la unión de la dietanolamina, esto se debe a que al atacar el enlace C-O y provocando la unión de este mismo.

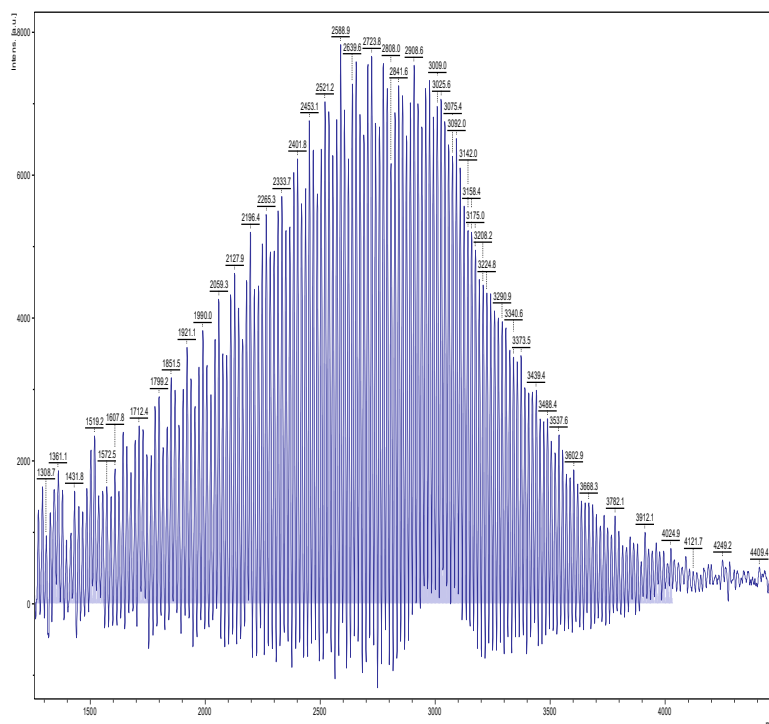
Además, se observa la presencia de señales de desplazamientos en 2.1, 1.2 y 1 ppm indicando la presencia de carbonos alifáticos que pueden corresponder a la cadena de PU, así mismo las señales en 7.3 ppm indicando la presencia de aromáticos en la estructura; además se observa una serie de señales en un rango de 8.5-7.9 ppm, los cuales corresponde al protón del N-H.

Para llevar a cabo la elucidación se utilizó el material de apoyo suplementario del antecedente Olazabal *et al* (2022), reportaron la elucidación de un espectro de RMN-<sup>1</sup>H del producto obtenido de una degradación de un PU utilizando N-metiletanolamina, donde reportaron desplazamientos en 8.5-7.8 ppm de N-H, 7.1 ppm indicando presencia de aromáticos, 5.2 ppm indicando la presencia de O-H, 3.5 ppm y 3.3 ppm de los protones de la cadena HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N.

Las señales de los carbonos alifáticos indican la presencia de grupos funcionales de la cadena del PU en la estructura del producto. Desde el punto de vista práctico, las señales características de estos grupos funcionales siempre van a aparecer, obviamente por ser parte de los monómeros que componen el PU, independientemente del grado de degradación ya sea parcial o total. Sin embargo, en el presente trabajo de investigación la idea es degradarlo parcialmente con el fin de formar cadenas cortas (no generar los monómeros de partida del PU) que tengan la capacidad de remover cobre presente en agua.

La formación de oligómero y/o la degradación hasta monómeros se evidencia con el peso molecular del producto. Para lo cual se analizó el producto obtenido mediante espectrometría de masas MALDI-TOF (**Figura 5**), cabe recalcar que se usó un estándar de polietilenglicol, esto para calibración del equipo. El peso molecular del producto de degradación obtenido fue 2773.435 m/z, lo cual demuestra que dicho producto está

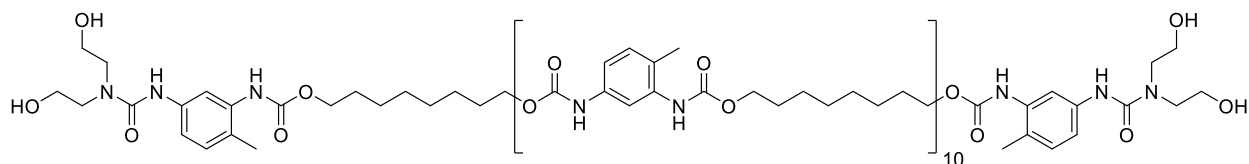
formado por cadenas que tienen un número promedio de 10 unidades repetitivas, ya que cada unidad repetitiva (UR) del PU tiene peso molecular de 233 g/mol.



**Figure 5.** Espectro de análisis MALDI-TOF del oligómero.

Este resultado es positivo para el propósito de la presente investigación, ya que las cadenas cortas (10 UR), así como la estructura del compuesto que presenta grupos funcionales como aminas, carbonilos y OH que tienen la capacidad de interactuar con el metal de interés y así formar un complejo [50], además la estructura que presenta el compuesto le proveen propiedades de insolubilidad y dureza, que son convenientes para ser aplicado en la remoción de metales pasados que estén contenidos en matrices acuosas y visto en la literatura [43-47] se ha reportado que compuestos derivados de PU, puede ser usados para la remoción de metales pesados.

En resumen, en base a los resultados de los análisis de caracterización, se ha propuesto que la estructura que presenta el oligómero es el siguiente:

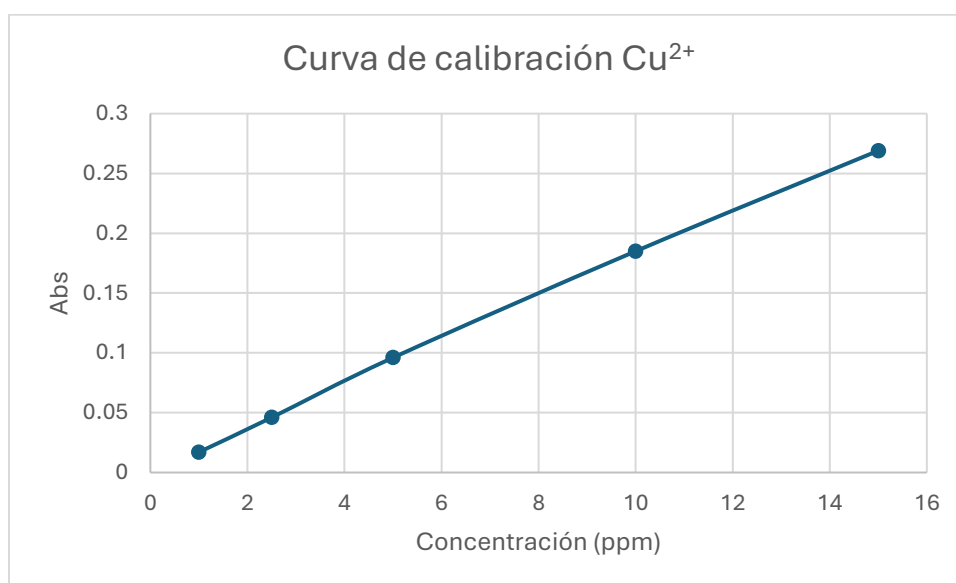


**Figura 6.** Estructura del oligómero.

Debido a que el análisis de RMN- $^1\text{H}$  confirma la presencia de carbonos alifáticos y mediante el resultado del MALDI-TOF se determinó que la degradación de PU efectivamente se desarrolló de manera parcial.

### 5.3 Determinación de remoción de Cobre

Con la finalidad de determinar los parámetros de remoción de cobre en agua, en primer lugar, se realizó una curva de calibración (**Figura 7**) usando estándares de 1, 2.5, 5, 10 y 15 ppm, las soluciones estándar fueron analizadas en un espectrofotómetro de AA a una longitud de onda de 324.5 nm.



**Figura 7.** Curva de calibración de estándares de  $\text{Cu}^{2+}$ .

La curva de calibración tiene  $R^2 = 0.9997$ , a partir de esta curva se midió la solución problema preparada que fue usada para las pruebas de remoción y se obtuvo con una concentración de 11.59 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  y también se midieron las soluciones de las remociones realizadas para comprobar la afinidad de poder remover  $\text{Cu}^{2+}$  de la solución problema preparada y los resultados se expresan en la Tabla 2 (por triplicado):



**Tabla 2.** Concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  después de la remoción.

Cantidad del compuesto absorbente (mg)	Concentración de $\text{Cu}^{2+}$ (ppm)
50.0	3.75
50.1	3.13
50.4	2.69

El resultado obtenido de los experimentos realizados por triplicado, muestran que la capacidad de adsorción fue 8.4 mg/g y la remoción resulto en 72.5%, interpretando que el oligómero obtenido puede funcionar como agente de remoción de cobre.

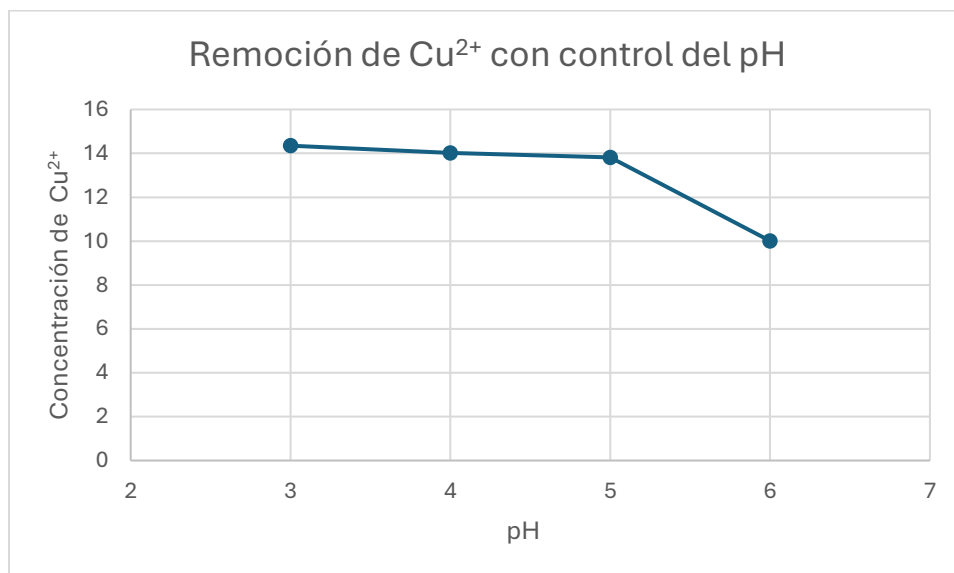
#### 5.4 Determinación de pH

Tal como se indicó en la sección 2.3.3 se llevó a cabo la remoción variando el pH a 3,4,5 y 6, los estudios se hicieron por triplicado, donde las condiciones del proceso fueron 50 mg agente de remoción, 50 mL de solución  $\text{Cu}^{2+}$ , en agitación durante dos horas a temperatura ambiente y los resultados (de uno de los procesos) se muestran en la Tabla 3, donde destaca que no se presentó un proceso de remoción al tener el control en ese rango de pH, a excepción de la muestra control, el cual no tuvo un control de pH y presentó mejor remoción que las demás pruebas, cabe destacar que al realizar estos estudios por triplicado, se obtuvieron datos similares.

**Tabla 3.** Efecto de pH en la remoción de  $\text{Cu}^{+2}$ .

Muestra	Concentración inicial de $\text{Cu}^{+2}$	Concentración final de $\text{Cu}^{+2}$	Remoción (%)	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)
control	7.47	3.26	71.36	4.21
pH 3	7.47	16.6	0	0
pH 4	7.47	14.47	0	0
pH 5	7.47	12.72	0	0
pH 6	7.47	11.01	0	0

De acuerdo con los resultados expresados en la Figura 8, en la cual se presenta la remoción de  $\text{Cu}^{+2}$  con respecto al pH, se observa una tendencia en la disminución de  $\text{Cu}^{+2}$  a valores de pH menos ácido.

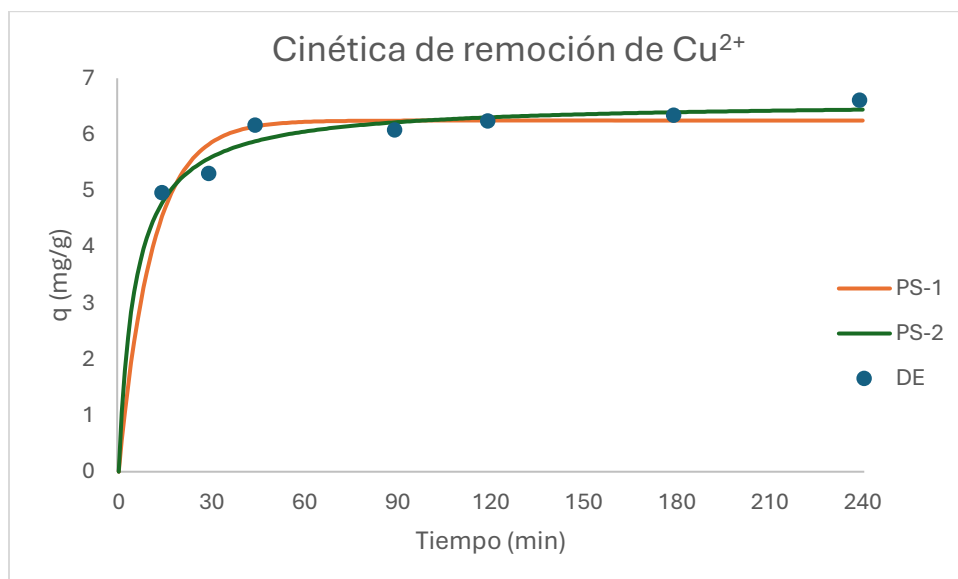


**Figura 8.** Remoción con control de pH.

Lo que se interpreta como aumento en la disolución del compuesto al disminuir la acidez. Los resultados que reportan Cuppett J. *et. al.* (2006) [51], donde se realizaron análisis de cobre en aguas residuales y soluciones preparadas, en este estudio reportaron que el cobre a pH ácido el cobre es soluble en la solución acuosa (agua) ya sea en forma iónica o de complejo, también Navarro A. *et. al.* (2006) [52] ellos determinaron que al tener pH ácido en el medio de remoción se puede afectar al estudio, debido a que los iones  $\text{H}^+$  pudieron haber desplazado los iones de cobre que ya estaban formando el complejo con el oligómero y por ende al liberarse se produjera un aumento de concentración de cobre en el medio, por ello el equipo de AA detecta estos datos.

### 5.5 Cinética de remoción

Las condiciones utilizadas para la cinética fueron: 480 mg del agente de remoción, 560 mL de solución  $\text{Cu}^{2+}$ , agitación durante cuatro horas. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. En la Figura 9 se presenta una gráfica que compila los resultados de la cinética, en donde nos da una idea que la cinética se ajusta al modelo de pseudo segundo orden, debido a que la gráfica presenta una mejor tendencia en los valores recopilados.



**Figura 9.** Gráfica de cinética de  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Tabla 4.** Datos de ajuste de modelos cinéticos.

$q_{\text{exp}}$	PS-1			PS-2		
	$q_{\text{cal}}$	k	$R^2$	$q_{\text{cal}}$	k	$R^2$
6.61535	6.24762	0.09283	0.69762	6.58356	0.02882	0.87212

En la Tabla 4 se presentan los datos obtenidos al aplicar las ecuaciones anteriores, estos datos indican que el modelo cinético de pseudo-segundo orden se ajusta mejor al proceso de remoción del compuesto ( $r^2$  mayor), lo cual da una idea de que la interacción

entre el agente de remoción y el  $\text{Cu}^{2+}$  es por quimisorción, hay una formación de enlaces entre el compuesto y el  $\text{Cu}^{2+}$ .

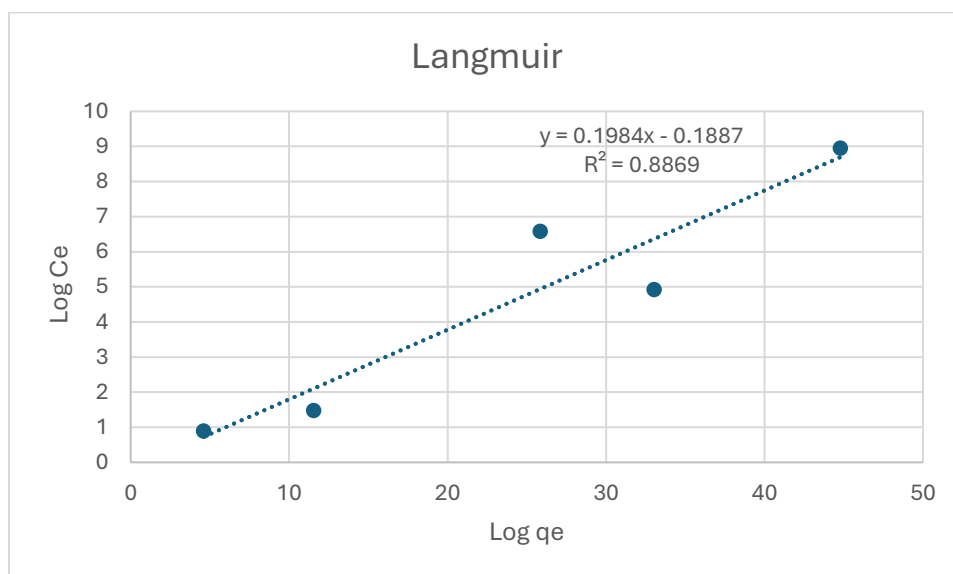
### 5.6 Determinación de isothermas de adsorción

Se prepararon muestras problema de 50, 40, 30, 20 y 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en la siguiente tabla (Tabla 5) se muestran los datos recopilados:

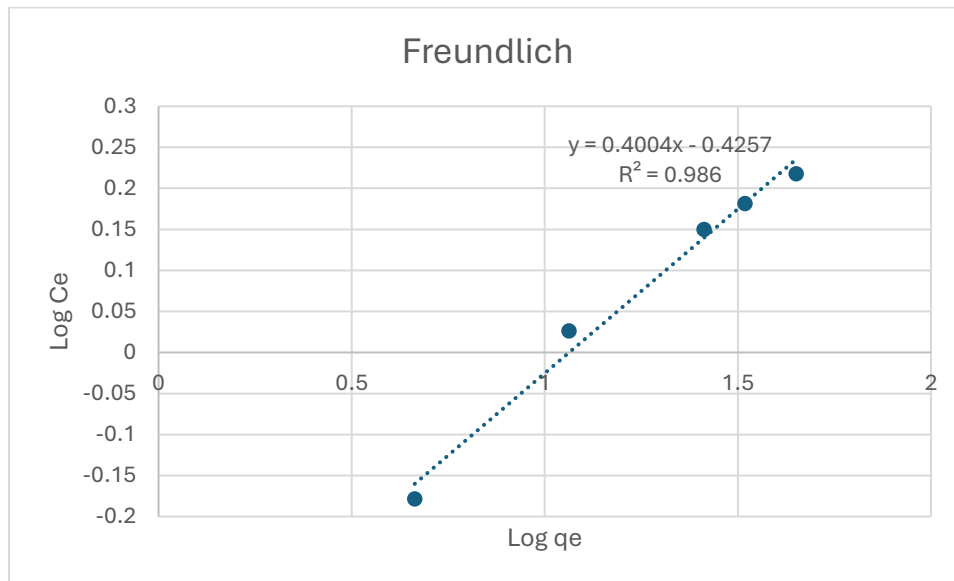
**Tabla 5.** Datos de la remoción a diferente concentración.

Concentración (ppm)	Ce	q
10	4.61	5.19
20	11.55	7.83
30	25.84	3.93
40	33.03	6.71
50	44.80	5.00

Los datos fueron usados para determinar a que tipo de modelo se ajusta si a Langmuir (**figura 10**) donde el valor de  $R = 0.8869$ , que a comparación del modelo de Freundlich (**figura 11**) se presenta una mejor  $R = 0.986$ , este valor nos indica que el comportamiento del oligómero con el  $\text{Cu}^{2+}$  sucede en diferentes capaz del compuesto, por lo cual concuerda con lo reportado del análisis de la cinética.



**Figura 10.** Gráfico de modelo Laugmuir.



**Figura 11.** Gráfico de modelo Freundlinch.

En resumen, llevando a cabo estos análisis, se puede interpretar que el oligómero obtenido aparentemente es un compuesto quelante, aunque al compararlo con quelantes similares a este reportados en la literatura, su eficiencia de remoción es baja, debido a que su capacidad de adsorción ( $q_{\max}$ ) es bajo en comparación, por ejemplo, Zhou L. *et. al.* (2009) (53) reportaron una capacidad de adsorción máxima ( $Q_{\max}$ ) de 28.74 usando un composito de PU.

## VI. CONCLUSIONES

La degradación parcial de PU de desecho mediante aminólisis y usando DBU como catalizador, produce un compuesto sólido blando insoluble en medio acuoso. Mediante FTIR y RMN se determinó la presencia de grupos funcionales característicos del PU, dicho compuesto está conformado por cadenas cortas cuya longitud promedio es 12 unidades repetitivas dando la noción de que se trata de un oligómero; mediante MALDI-TOF se determinó que el peso molecular promedio del compuesto es 2773.435 m/z.

El oligómero tiene características de insolubilidad y presencia de grupos funcionales de amina y OH, los cuales pueden ayudarle a tener capacidad que de remover iones  $\text{Cu}^{2+}$  presentes como contaminantes en agua.

El resultado de la remoción del metal mencionado fue 72.5% y 8.4 mg/g de capacidad de adsorción; sin embargo, estos resultados de remoción son factibles solamente a pH 6 y 7, ya que a pH ácido no remueve  $\text{Cu}^{2+}$ .

La remoción se ajustó mejor al modelo cinético de pseudo segundo orden, lo cual indica que el proceso de remoción sucede mediante quimisorción. Mientras que los resultados de la isoterma indicaron que el proceso en general se ajustó mejor al modelo Freundlich, sugiriendo que la interacción de  $\text{Cu}^{2+}$  con el material absorbente (oligómero) sucede con la formación de diferentes capas, la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) resultó en 7.826.

Aunque la remoción no alcanza lo estipulado en la hipótesis, el oligómero obtenido de la degradación de poliuretano es perfectamente plausible su aplicación en la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  presente como contaminante en agua, debido a que por un lado la síntesis se lleva a cabo en condiciones de reacción “suaves”, y por otro lado se aplica materia prima de desecho. Lo que apoya la química verde y coadyuva a disminuir la presencia de contaminantes en el ambiente.

### Perspectivas:

- Se recomienda realizar estudios en donde el oligómero sea probado para ver si puede remover algún otro metal y realizar las pruebas hechas para el estudio de este trabajo.
- También llevar a cabo unas pruebas de interferencias y un estudio de muestra real los cuales nos indicarían si el oligómero presenta afinidad hacia el  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Referencias

- 1.- Grdadolnik, M., Zdovc, B., Drinčić, A., Onder, O. C., Utroša, P., Ramos, S. G., Ramos, E. D., Pahovnik, D., & Žagar, E. (2023). Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Aminolysis to Recover High-Quality Polyols. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. doi: 10.1021/acssuschemeng.3c02311.
- 2.- Godinho, B., Gama, N., Barros-Timmons, A., & Ferreira, A. (2021). Recycling of polyurethane wastes using different carboxylic acids via acidolysis to produce wood adhesives. *Journal of Polymer Science*, 59(8), 697–705. doi: 10.1002/pol.20210066
- 3.- Datta, J., & Włoch, M. (2017). Recycling of Polyurethanes. In *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks* (pp. 323–358). Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-804039-3.00014-2.
- 4.- Kemona, A., & Piotrowska, M. (2020). Polyurethane recycling and disposal: Methods and prospects. In *Polymers* (Vol. 12, Issue 8). MDPI AG. doi: 10.3390/POLYM12081752.
- 5.- Donadini, R., Boaretti, C., Lorenzetti, A., Roso, M., Penzo, D., Dal Lago, E., & Modesti, M. (2023). Chemical Recycling of Polyurethane Waste via a Microwave-Assisted Glycolysis Process. *ACS Omega*, 8(5), 4655–4666. doi: 10.1021/acsomega.2c06297.
- 6.- Ragaert K., Delva L., Van Geem. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Elsevier*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- 7.- Schade A., Melzer M., Zimmermann S., Schwarz T., Stoewe K., Kuhn H. (2024). Plastic Waste Recycling and A Chemical Recycling Perspective. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 12, 12270–12288. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c02551>.
- 8.- McCall, K. A., & Fierke, C. A. (2000). Colorimetric and fluorimetric assays to quantitate micromolar concentrations of transition metals. *Analytical Biochemistry*, 284(2), 307–315. doi: 10.1006/abio.2000.4706.
- 9.- Hou, D., O'Connor, D., Igalavithana, A. D., Alessi, D. S., Luo, J., Tsang, D. C. W., Sparks, D. L., Yamauchi, Y., Rinklebe, J., & Ok, Y. S. (2020). Metal contamination and bioremediation of agricultural soils for food safety and sustainability. In *Nature Reviews Earth and Environment* (Vol. 1, Issue 7, pp. 366–381). Springer Nature. doi: 10.1038/s43017-020-0061-y.

- 10.- He W., Guo Z., Liu Z. (2012). Metal coordination in photoluminescent sensing. *Chem. Soc. Rev.* 42, 1568-1600. Doi: <https://doi.org/10.1039/C2CS35363F>.
- 11.- Igor A., Wim T., Bob V. (2014). Recycling of Polymers: A Review. *ChemSusChem*, 7, 1579 – 1593. DOI: 10.1002/cssc.201300898.
- 12.- K. H. Zia, H. N. Bhatti, I. A. Bhatti, *React. Funct. Polym.* 2007, 67, 675 –692.
- 13.- B. Rieger, A. Künkel, G. W. Coates, R. Reichardt, E. Dinjus and T. A. Zevaco, (2012) *Synthetic Biodegradable Polymers*, Springer, Berlin, Heidelberg.
- 14.- INDUSTRIA DEL PLÁSTICO – SÍMBOLOS DE IDENTIFICACIÓN DE PLÁSTICOS [NORMA]. 25 de abril 2015. COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO (COTENNIP).
- 15.- Miao H. Eugene Y. (2017). Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability. *Green Chem.*, 19,3692.
- 16.- Grdadolnik, M., Drinčić, A., Oreški, A., Onder, O. C., Utroša, P., Pahovnik, D., & Žagar, E. (2022). Insight into Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Acidolysis. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(3), 1323–1332. doi: 10.1021/acssuschemeng.1c07911.
- 17.- H. Nishida, *Polym. J.*, 2011, 43, 435–447.
- 18.- Gama N., Ferreira A., Barros-Timmons A. (2018). Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials*, 11, 1841; doi:10.3390/ma11101841.
- 19.- Wang, J.; Chen, D.; Zhang, Q. (2007). Analysis of Glycolysis Products of Polyurethane Fiber Waste with Diethylene Glycol. *Fibers Polym.* 8, 13 – 18.
- 20.- Stoychev V, Klockemann W, Behrendt G. (2018). Chemical Depolymerization of Polyurethane Foam via Ammonolysis and Aminolysis. *Elsevier*. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51133-9.00007-3>
- 21.- Kinga W., Przemysław B., Krystian S., Iwona R. (2024). Recycling of Polyurethane Foams via Glycolysis: A Review. *Materials*, 17, 4617. Doi:<https://doi.org/10.3390/ma17184617>
- 22.- Gama N., Godinho B., Marques G. (2021). Recycling of polyurethane by acidolysis: The effect of reaction conditions on the properties of the recovered polyol. *Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123561>.
- 23.- Indicadores de la industria minerometalúrgica . (2023). *INEGI*. [https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/indminero/doc/ind\\_miner2023\\_05.pdf](https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/indminero/doc/ind_miner2023_05.pdf)
- 24.- Lui Y., Wang., Chen N., Cui Y. (2023). Removal of copper ions from wastewater: A review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 20, 3885. <https://doi.org/10.3390/ijerph20053885>
- 25.- [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle\\_popup.php?codigo=5650705](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5650705)
- 26.- Burciaga-Montemayor NG, Claudio-Rizo JA, Cano-Salazar LF, Martínez-Luévanos A, Vega-Sánchez P, Burciaga-Montemayor NG, et al. Compósitos en estado hidrogel con aplicación en la adsorción de metales pesados presentes en aguas residuales. *TIP Revista especializada en ciencias químico-biológicas [Internet]*. el 13 de marzo de 2020 [citado el 27 de febrero de 2023];23. Disponible



en: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1405-888X2020000100202&lng=es&nrm=iso&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-888X2020000100202&lng=es&nrm=iso&tlng=es).

27.- Lui X., et. al. (2024). Mechanisms of Chemisorption in Catalytic Reactions: Insights from DFT Simulations. *Journal of Physical Chemistry C*, **128**(10), 4567–4578. DOI:

10.1021/acs.jpcc.4c01234.

28.- Fiyadh SS, AlSaadi MA, Jaafar WZ, AlOmar MK, Fayaed SS, Mohd NS, et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *J Clean Prod.* el 1 de septiembre de 2019;230:783–93

29.- Cai, R., Song, P., Hu, Y., & Yu, J. (2023). Physisorption and chemisorption mechanisms of gas adsorption on porous materials: A review. *Chemical Engineering Journal*, 461, 141957. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141957>.

30.- Carbonel D. Adsorción de Cadmio, Cobre y Plomo en Bentonita, Caolín y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Parámetros de Operación, Isotermas y Cinética. Ingeniería [Internet]. el 28 de septiembre de 2018 [citado el 27 de febrero de 2023];23(3):252–73. Disponible en: <https://revistas.udistrital.edu.co/index.php/reving/article/view/13418>

31.- Bravo Zapata LM, Landa Acuña DM. Efecto del pH en la adsorción de cromo hexavalente por la pectina de Citrus reticulada en soluciones sintéticas. [Lima, Perú]; 2020.

32.- Massolo LA. Modelos de dispersión y distribución de contaminantes en el ambiente. REUN. Vol. 1. Buenos Aires; 2022.

33.- Castañé PM, Topalián ML, Cordero RR, Salibián A. Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Revista de Toxicología* [Internet]. 2003 [citado el 28 de marzo de 2025];20(1):13–8. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=91920103>.

34.- Gary D. C. Química Analítica. Mc Graw Hill. Madrid; 2009. 522–525 p.

35.- Bruice PY. Organic chemistry. 8th ed. Santa Barbara: Pearson Education, Inc.; 2016.

36.- Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. Principios de análisis instrumental. 6th ed. Santa Fe: Cengage Learning; 2008.

37.- Infrared (IR) Spectroscopy Theory [Base de datos en línea]. USA: KPU; 2020. [Fecha de acceso: 29 de junio de 2025]. <https://kpu.pressbooks.pub/organicchemistry/chapter/6-2-infrared-ir-spectroscopy/>.

38.- MALDI-TOF Mass Spectrometry [Base de datos en línea]. EUA: Creative Proteomics; 2023. [Fecha de acceso: 20 de agosto de 2025]. <https://www.creative-proteomics.com/technology/maldi-tof-mass-spectrometry.htm#:~:text=The%20MALDI%20leads%20to%20the,software%2C%20generating%20a%20MS%20profile>.

39.- Advanced Polymer Analysis with MALDI-TOF MS [Base de datos en línea]. UK: Bruker; 2023. [Fecha de acceso: 20 de Agosto de 2025]. <https://www.bruker.com/en/landingpages/bdal/advanced-polymer-analysis-with-maldi->

[tofms.html#:~:text=In%20contrast%20to%20GPC%2C%20MALDI,quality%20control%20of%20incoming%20goods.](#)

- 40.- Shion H., Ellor N. (2021). Polymer Analysis by MALDI-Tof MS. *Waters Corporation*, 3.
- 41.- Gama, N., Godinho, B., Marques, G., Silva, R., Barros-Timmons, A., & Ferreira, A. (2020). Recycling of polyurethane scraps via acidolysis. *Chemical Engineering Journal*, 395. doi: 10.1016/j.cej.2020.125102.
- 42.- Olazabal I., Gonzalez A., Vallejos S., Sardon H. (2023). Upgrading Polyurethanes into Functional Ureas through the Asymmetric Chemical Deconstruction of Carbamates. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 11, 332–342. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05647>
- 43.- Banks C., Alhakawati M., (2004). Removal of copper from aqueous solution by *Ascophyllum nodosum* immobilised in hydrophilic polyurethane foam. *Journal of Environmental Management*. 72. 195–204. doi:10.1016/j.jenvman.2004.04.010.
- 44.- Trang D., Zenitova L. (2021). POLYMER COMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYURETHANE AND CHITIN - THE SORBENT OF HEAVY METAL IONS. *ResearchGate*. 24(1).
- 45.- Saad E., Abd-Elhafiz M., Ahmed E., Markeb A. (2024). Hexavalent chromium ion removal from wastewater using novel nanocomposite based on the impregnation of zero-valent iron nanoparticles into polyurethane foam. *Scientific Reports*. 14:5387. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-55803-1>.
- 46.- Clares M., Guerrero M., García M. (2015). Cadmium removal by *Anabaena* sp. ATCC 33047 immobilized in polyurethane foam. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12:1793–1798 DOI 10.1007/s13762-014-0743-4
- 47.- Sone H., Fugetsu B., Tanaka S. (2009). Selective elimination of lead(II) ions by alginate/polyurethane composite foams. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 423–429. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.093.
- 48.- Osmari T., Gallon R., Schwaab M., Barbosa-Coutinho E., Severo Jr. J., Pinto J. (2013). Statistical Analysis of Linear and Non-linear Regression for the Estimation of Adsorption Isotherm Parameters. *Adsorption Science & Technology*. 31, 5. DOI: [10.1260/0263-6174.31.5.433](https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.5.433)
- 49.- Said K., Ismail N.Z., Alipah N.A., Sutan N. (2018). Application of Freundlich and Temkin Isotherm to Study the Removal of Pb(II) Via Adsorption on Activated Carbon Equipped Polysulfone Membrane. *International Journal of Engineering & Technology*. 7 (3), 91-93. DOI: [10.14419/ijet.v7i3.18.16683](https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.18.16683)
- 50.- Majerski K., Basaric N., Bregovic M. (2015). Anion binding with urea and thiourea derivatives. *ResearchGate*. 295, DOI: [10.1016/j.ccr.2015.03.011](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.011).
- 51.- Cuppett J., Duncan S. (2006). Dietrich M. Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response. *Chem. Senses*. 31, 689–697. doi:10.1093/chemse/bjl010.

- 52.- Navarro A., Ramos K., Campos K., Maldonado H. (2006). Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: Cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de polímeros*. 7(2).
- 53.- Zhou L., Li Y., Bai X., Zhao G. (2009). Use of microorganisms immobilized on composite polyurethane foam to remove Cu(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 167, 1106–1113. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.118.