



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO  
DE HIDALGO**

---

---

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**Área Académica de Química**

**“Funcionalización de espuma de poliuretano con  
O-etilditiocarbonato para la remoción y  
confinamiento de Hg(II)”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**MAESTRO EN QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**

**Q.A. Juan Francisco Flores Aguilar**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dra. María Elena Páez Hernández**

**Mineral de la Reforma, Hidalgo, Junio 2017**







UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Institute of Basic Sciences and Engineering  
Área Académica de Química  
Chemistry Department

ICBI-AAQ/779/2017

**M. en C. Julio César Leines Medécigo**  
Director de Administración Escolar  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Candidato a Maestro en Química, **Q.A. Juan Francisco Flores Aguilar**, quien presenta el trabajo "**Funcionalización de espuma de poliuretano con O-etilditiocarbonato para la remoción y confinamiento de Hg(II)**", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal (ICBI-AAQ)

SECRETARIO: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez (ICBI-AAQ)

VOCAL: Dra. Ma. Elena Páez Hernández (ICBI-AAQ)

SUPLENTE: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila (ICBI-AAQ)

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

A T E N T A M E N T E  
"Amor, Orden y Progreso"  
Mineral de la Reforma, Hgo., a 09 de mayo de 2017

  
**Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo**  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502  
-aaq\_icbi@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)





El presente trabajo se realizó en el laboratorio No. 2 del área académica de química (AAQ) perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), bajo la dirección de la Dra. María Elena Páez Hernández.

Juan Francisco Flores Aguilar agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de sus estudios de maestría (Número de registro 402382).



Los avances de este proyecto se han presentado en los siguientes congresos:

- **XXIX Congreso Nacional de Química Analítica**, desarrollado en la ciudad de Villahermosa, Tabasco del 28 de junio al 1 de julio de 2016, con el trabajo titulado “Remoción de mercurio (II) de disoluciones acuosas mediante el uso de una espuma funcionalizada con O-etilditiocarbonato de potasio”.
- **VI Congreso Iberoamericano de Química Analítica 2016 y Encuentro Nacional de Química Ambiental**, desarrollado en la ciudad de Cancún, Quintana Roo del 15 al 18 de noviembre de 2016, con el trabajo titulado “Utilización de espuma funcionalizada para la extracción y el potencial confinamiento de mercurio (II) proveniente de disoluciones acuosas”.


# Agradecimientos

*Primeramente, quiero agradecer a Dios por permitirme realizar uno de mis más grandes sueños, una de mis principales metas y por la bendición de poder compartir y disfrutar este momento con mis seres queridos.*

*A mis padres gracias por su esfuerzo, dedicación y entera confianza. Gracias por su apoyo incondicional, agradezco enormemente los consejos que han sabido darme, el siempre estar a mi lado y ayudarme a enfrentar momentos difíciles, gracias por la paciencia y porque gracias a ustedes he podido realizar uno de los principales sueños en mi vida.*

*A mi hermana por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el mejor camino para lograr nuestros objetivos, gracias por tus comentarios, sugerencias, opiniones, por todos los momentos vividos, pero sobre todo por el apoyo incondicional que siempre he recibido.*

*A la Dra. María Elena por sus sugerencias, por su gran apoyo, tolerancia, infinita paciencia, comprensión y sabias palabras, además de su confianza, conocimientos y tiempo empleados en la realización de este trabajo.*



*A mis sinodales el Dr. José Antonio, al Dr. Carlos Andrés y al Dr. José Guadalupe muchas gracias por el tiempo y las recomendaciones proporcionadas, así como la colaboración y apoyo recibido para la elaboración del presente trabajo*

*A mis profesores gracias por transmitirme sus conocimientos y el formarme no solo de manera educativa sino también de manera ética y moral. A la Dra. Irma gracias por sus comentarios y por su ayuda en la elaboración del presente trabajo.*

*A dos de mis mejores amigos Emmanuel e Isaí, gracias por todos esos momentos de risas, peleas, consejos, gracias por su ayuda y apoyo en todo momento, pero sobre todo gracias por su amistad.*

*A mis amigas Gaby, Lupita, Acela, Patty gracias por todos sus regaños, sugerencias y sobre todo por esos momentos de convivencia llenos de risas.*

*Juan Francisco Flores Aguilar*



# Índice

<i>1. Introducción .....</i>	<i>1</i>
<i>2. Marco teórico.....</i>	<i>3</i>
2.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE SEPARACIÓN .....	4
2.2 EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA.....	4
2.3. MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA .....	5
2.3.1 Sílica gel.....	6
2.3.2 Carbón activado .....	6
2.3.3 Polímeros .....	8
2.4 POLIURETANO .....	12
2.4.1 Espuma de poliuretano .....	13
2.4.2 Espuma funcionalizada .....	14
2.5 ELEMENTOS DEL GRUPO 12 .....	15
2.5.1 Zinc .....	15
2.5.2 Cadmio.....	15
2.5.3 Mercurio.....	16
2.6 ESTABILIZACIÓN DE METALES .....	17
2.6.1 Estabilización Física.....	18
2.6.2 Estabilización Biológica.....	19
2.6.3 Estabilización Química.....	20
<i>3. Objetivos .....</i>	<i>23</i>

3.1 OBJETIVO GENERAL: .....	24
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS: .....	24

## 4. Metodología.....25

4.1 SÍNTESIS DEL O-ETILDITIOCARBONATO DE POTASIO.....	26
4.2 FUNCIONALIZACIÓN DE LA ESPUMA DE POLIURETANO CON ODP.....	27
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL O-ETILDITIOCARBONATO DE POTASIO Y DE LA ESPUMA FUNCIONALIZADA CON ODP .....	28
4.4 EXTRACCIÓN DE METALES DEL GRUPO 12 CON LA ESPUMA DE POLIURETANO FUNCIONALIZADA CON ODP .....	29
4.5 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE METALES .....	31
4.6 PROCESO DE RE-EXTRACCIÓN DE Hg(II) .....	31
4.7 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE RE-EXTRACCIÓN DE Hg(II).....	32
4.8 USO DE LA PUF <sub>1</sub> PARA LA EXTRACCIÓN DE Hg(II) EN RESIDUOS DE AMALGAMAS DENTALES .....	33
4.10 EVALUACIÓN DE LA PUF <sub>1</sub> COMO MATERIAL DE CONFINAMIENTO DE Hg(II).....	34
4.10.1 Ensayo de Lixiviación de Hg(II) por agitación.....	34
4.10.2 Lixiviación de Hg(II) en procesos de extracción sucesiva.....	35

## 5. Resultados y discusiones..... 38

5.1 CARACTERIZACIÓN DEL O-ETILDITIOCARBONATO DE POTASIO .....	39
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LA PUF <sub>1</sub> .....	40
5.2.1 Espectroscopia Raman .....	40
5.2.2 Análisis termogravimétrico .....	42
5.3 OPTIMIZACIÓN DE LA FUNCIONALIZACIÓN .....	44
5.4 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE Hg(II) .....	45
5.4.1 Efecto del pH.....	45
5.4.2 Tiempo de extracción.....	45
5.4.3 Efecto de la masa de PUF <sub>1</sub> en el proceso de extracción.....	48
5.5 ISOTERMA DE ADSORCIÓN .....	49
5.6 ESTUDIO DEL PROCESO DE RE-EXTRACCIÓN DE MERCURIO.....	51
5.6.1 Evaluación de la concentración de Tiourea en el proceso de re-extracción .....	52

5.6.2 Efecto del tiempo de contacto en el proceso de re-extracción .....	53
5.7 SELECTIVIDAD DE LA PUF <sub>1</sub> A Hg(II) .....	54
5.8 EXTRACCIÓN DE Hg(II) EN RESIDUOS DE AMALGAMAS DENTALES .....	56
5.9 ENSAYO DE LIXIVIACIÓN DE Hg(II) POR AGITACIÓN .....	57
5.10 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LA PUF <sub>Hg</sub> MEDIANTE EXTRACCIONES SUCESIVAS .....	58

6. Conclusiones.....	60
----------------------	----

7. Referencias.....	62
---------------------	----

# Índice de Figuras

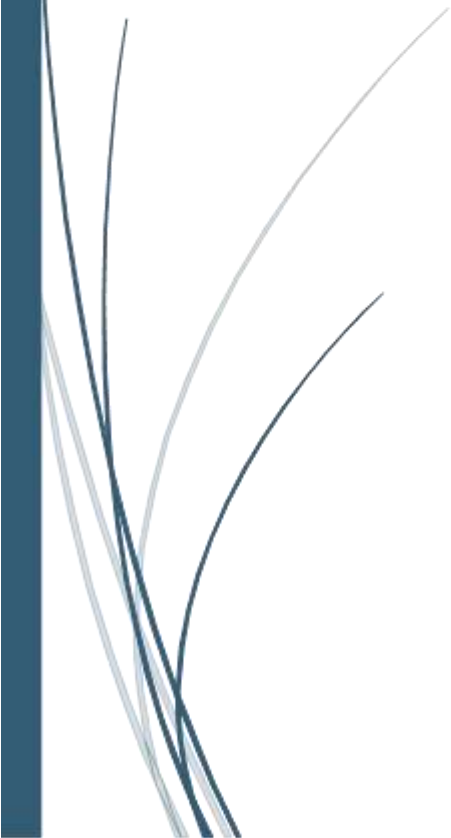
FIGURA 2.1 SUPERFICIE GENERAL DE LA SÍLICA GEL.....	6
FIGURA 2.2. GRUPOS PRESENTES EN LA SUPERFICIE DE LOS CARBONES ACTIVADOS. ....	8
FIGURA 2.3. ESTEREOISÓMEROS PRESENTES EN LOS POLÍMEROS. ....	10
FIGURA 2.4. ESTRUCTURA DEL GRUPO URETANO.....	12
FIGURA 4.1: SÍNTESIS DEL ODP.....	27
FIGURA 4.2: PROCESO GENERAL DE FUNCIONALIZACIÓN DE EPU CON ODP.....	28
FIGURA 4.3: EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA DISPERSIVA EN SISTEMAS DISCONTINUOS PARA Zn(II), Cd(II) Y Hg(II). ....	30
FIGURA 4.4: PROCESO GENERAL DE RE-EXTRACCIÓN DE Hg(II) EN UN SISTEMA PUF <sub>Hg</sub> . ....	32
FIGURA 4.6: LIXIVIACIÓN DE MERCURIO EN AGUA. ....	35
FIGURA 4.7: LIXIVIACIÓN DE MERCURIO MEDIANTE EXTRACCIONES SUCESIVAS POR EL MÉTODO DE BIESTER Y COL.....	36
FIGURA 4.8: LIXIVIACIÓN DE MERCURIO MEDIANTE EXTRACCIONES SUCESIVAS POR EL MÉTODO DE MILLER Y COL. ....	37
FIGURA 5.1: ESPECTRO UV DEL ODP.....	39
FIGURA 5.2: ESPECTRO IR DEL ODP.....	40
FIGURA 5.3: ESPECTRO RAMAN DE LA EPU Y PUF <sub>1</sub> . ....	41
FIGURA 5.4: PROCESO DE FUNCIONALIZACIÓN DE LA EPU.....	42
FIGURA 5.5 CURVAS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE EPU Y PUF <sub>1</sub> .....	43
FIGURA 5.6: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ODP EN EL PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN DE METALES.....	45
FIGURA 5.7: DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO DE MERCURIO.....	486
FIGURA 5.8: EFECTO DEL PH EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE Hg(II) .....	467
FIGURA 5.9: EFECTO DEL TIEMPO EN LA EXTRACCIÓN DE Hg(II) CON PUF <sub>1</sub> . ....	478
FIGURA 5.10: EFECTO DE LA MASA DE PUF <sub>1</sub> EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE Hg(II).. ....	49
FIGURA 5.11: ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH. ....	50
FIGURA 5.12: MEDIOS UTILIZADOS EN LA RE-EXTRACCIÓN DEL Hg(II). ....	52
FIGURA 5.13: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE N <sub>2</sub> HCSH <sub>2</sub> EN LA RECUPERACIÓN DE Hg(II). .....	53
FIGURA 5.14: EFECTO DEL TIEMPO EN EL PROCESO DE RE-EXTRACCIÓN DE Hg(II). ....	54
FIGURA 5.15: EXTRACCIÓN DE Cu(II), Sn(II), Ag(I), Y Hg(II) EN SISTEMAS CONTROLADOS. ...	55
FIGURA 5.16: EFECTO DE LA PRESENCIA DE Ag(I), Cu(II) Y Sn(II) EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE Hg(II). ....	56
FIGURA 5.17: EXTRACCIÓN DE Hg(II) EN SISTEMAS CONTROLADOS Y EN MUESTRA REAL .....	57
FIGURA 5.18: LIXIVIACIÓN DEL Hg(II) PRESENTE EN LA PUF <sub>1</sub> , MÉTODO DE BIESTER Y COL....	59
FIGURA 5.19: LIXIVIACIÓN DEL Hg(II) PRESENTE EN LA PUF <sub>1</sub> , MÉTODO DE MILLER Y COL. ....	59

# Abreviaturas

SPE	Extracción en fase sólida
PAC	Carbón activado en polvo
GAC	Carbón activado granular
EPU	Espuma de poliuretano
ODP	O-etilditiocarbonato de potasio
T <sub>amb</sub>	Temperatura ambiente
UV-Vis	Ultra violeta-Visible
IR	Espectroscopía de infrarrojo
PUF <sub>1</sub>	Espuma de poliuretano funcionalizada con ODP
PUF <sub>2</sub>	Espuma de poliuretano modificada con Aliquat® 336
EAA	Espectroscopía de absorción atómica
Rpm	Revoluciones por minuto
PUF <sub>Hg</sub>	Espuma de poliuretano funcionalizada con ODP recuperada de la extracción de Hg(II).

A dark blue vertical bar is on the left side of the page. A light blue arrow points to the right from the bar, pointing towards the text.

# *1. Introducción*



Los procesos de separación de especies químicas constituyen un amplio campo de estudio, por tanto, el desarrollo de nuevos materiales es de vital importancia en este proceso. La espuma de poliuretano es un material económico, estable en medios ácidos, básicos y en disolventes orgánicos, además de presentar cierta afinidad por especies químicas orgánicas e inorgánicas; motivo por el cual se ha propuesto como material adsorbente en la extracción en fase sólida. Sin embargo, con el objeto de lograr una extracción más efectiva y una mayor selectividad, en el presente trabajo se propone una nueva alternativa a las técnicas de extracción en fase sólida con la funcionalización de espuma de poliuretano por adición de o-etilditiocarbonato de potasio. La espuma de poliuretano funcionalizada obtenida ( $\text{PUF}_1$ ) se evaluó como extractante de mercurio de sistemas acuosos y se estudiaron parámetros que afectan este proceso, consiguiendo así una metodología completa de extracción de  $\text{Hg(II)}$ , con la ventaja de su sencillez y su economía.

En el presente trabajo se evaluó además la selectividad que muestra la  $\text{PUF}_1$  al  $\text{Hg(II)}$  en presencia de  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Sn(IV)}$ , tanto en sistemas binarios como en muestras reales (residuos de amalgamas dentales). Así mismo se evaluó la estabilidad que muestra la espuma funcionalizada cargada  $\text{Hg(II)}$  en diferentes sistemas. Los resultados permiten concluir que la utilización de la espuma de poliuretano funcionalizada con o-etilditiocarbonato de potasio es una opción viable para la remoción de  $\text{Hg(II)}$  en medios acuosos.



## *2. Marco teórico*



### 2.1 Técnicas analíticas de separación <sup>[1]</sup>

La separación es una operación que consiste en dividir una mezcla en al menos, dos partes de composición distinta. La separación es un proceso físico, sin embargo a menudo implica procesos químicos. La importancia de las técnicas analíticas de separación es cada vez más notoria, debido a que su aplicación ha contribuido al desarrollo de diferentes áreas de la química; ejemplo de esto es el aislamiento de iones, de aminoácidos, la separación de isómeros, etc.

En años recientes las técnicas analíticas de separación han sido estudiadas ampliamente con la finalidad de mejorar los procesos de separación establecidos, minimizar el uso de solventes y/o reactivos, o implementarlos en procesos en línea

### 2.2 Extracción en fase sólida

La extracción en fase sólida (Solid-Phase Extraction, SPE) es una técnica basada en la partición selectiva de uno o más compuestos entre dos fases, una de las cuales es un sólido adsorbente. La segunda fase suele ser un líquido, pero también puede ser una emulsión, un gas o un fluido supercrítico. La SPE presenta grandes ventajas respecto a la extracción líquido-líquido como la fácil separación de fases, bajo costo, mínimo o nulo uso de solventes orgánicos, es de fácil automatización y la posibilidad de recuperar la fase sólida, entre otros [2]. El objetivo principal de la SPE es el aislamiento selectivo de los analitos de una muestra eliminando los posibles interferentes presentes en la matriz. Los

compuestos de interés pueden ser adsorbidos por el sólido, o bien permanecer en la otra fase, mientras que los compuestos interferentes son retenidos en el sólido.

El proceso mediante el cual uno o varios solutos inmersos en una fase líquida o gaseosa son retenidos en la fase sólida está relacionado con fenómenos de adsorción que ocurren en la superficie de un sólido. Estos fenómenos son complicados y están relacionados con numerosos factores como la naturaleza del material adsorbente, existencia de sitios activos, número de sitios y distancia entre los mismos, orientación de las moléculas retenidas en la superficie, etc. Para su estudio se elaboran isothermas de adsorción que son representaciones gráficas de las situaciones de equilibrio entre la concentración del soluto en la fase líquida y la cantidad del mismo que es o no adsorbida por el sólido, a una temperatura determinada. De esta forma es posible estudiar el proceso de adsorción e incluso obtener información sobre la naturaleza de la interacción entre el material adsorbente y el soluto [1].

### 2.3. Materiales empleados en la extracción en fase sólida

Para el estudio y desarrollo de la SPE se han utilizado una gran variedad de soportes como sílica gel, carbón activado y materiales poliméricos; sin embargo, las investigaciones recientes se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales o en la modificación de materiales ya existentes con la finalidad de mejorar la selectividad afinidad y capacidad del material sorbente [2].

### 2.3.1 Sílica gel

La sílica gel es un sólido inorgánico con la formula general de  $(\text{SiO}_2)_x$ . Físicamente es un sólido amorfo poroso con un alto punto de fusión ( $1700^\circ\text{C}$ ), con un área superficial entre  $50\text{-}500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , poros entre  $50\text{-}500\text{ \AA}$  de diámetro, y una densidad de entre 2 y  $3\text{ g/cm}^3$ . Sus propiedades fisicoquímicas son muy variadas, destacando su falta de cristalinidad, es insoluble en agua o en algún otro solvente, es incolora, no tóxica y químicamente estable [3].

Su uso como material de soporte en la SPE es gracias a su superficie (Figura 2.1) la cual puede contener grupos siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ) con átomos de oxígeno en la superficie o diferentes formas de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ), siendo éstas el silanol libre, vecinal y geminal [4].

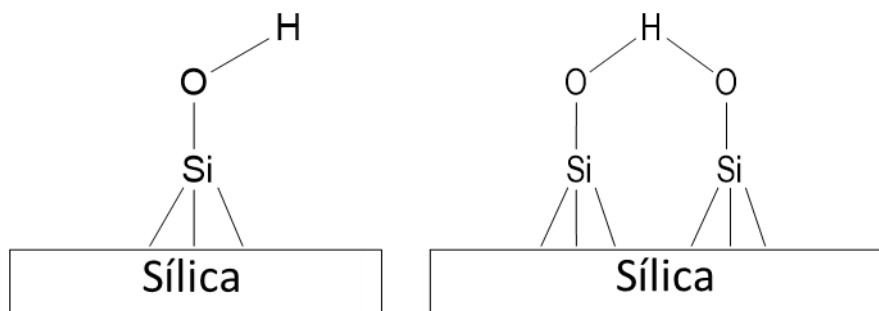


Figura 2.1 Superficie general de la sílica gel.

### 2.3.2 Carbón activado

El carbón activado es uno de los adsorbentes más antiguos que conoce la humanidad; es un material con una estructura altamente porosa y un área superficial aproximada de entre  $500\text{-}2000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Tiene muchas aplicaciones en la

remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en matrices líquidas o gaseosas. De forma general el carbón activado se clasifica en dos grupos, el carbón activado en polvo (PAC) y el carbón activado granular (GAC). El PAC se comprime en partículas finas de 0.2 mm de diámetro aproximadamente, posee una área superficial elevada y poca resistencia a la difusión, lo que permite una extracción más rápida. El GAC consiste de partículas de 5 mm de diámetro aproximadamente tienen una menor área superficial respecto al PAC, sin embargo el GAC es más utilizado para la adsorción de gases, vapores y en medios de filtración; adicionalmente el GAC puede regenerarse mientras el PAC no puede hacerlo [5]. El carbón activado puede obtenerse a partir de residuos vegetales tales como cáscara de coco, madera y lignina. La materia prima de la cual se obtiene el carbón así como el proceso de activación (físico o químico) utilizado para su obtención, tienen efecto sobre sus características finales.

La activación física del carbón es un proceso que se realiza en dos etapas: la primera de ellas, conocida como la carbonización, consiste en someter al precursor a temperaturas entre 600-900°C en atmósfera inerte de nitrógeno, esto con la finalidad de realizar la pirolisis del precursor. En la segunda etapa el material carbonizado se pone en contacto con gases oxidantes como CO<sub>2</sub> a temperaturas entre 600-1200°C, a fin de generar la estructura microporosa propia del carbón activado [5].

La activación química implica la impregnación con agentes químicos tales como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH o NaOH seguido de un calentamiento a 450-900°C en atmósfera

inerte de nitrógeno. Generalmente el carbón activado por métodos químicos es más empleado en la remoción de agentes contaminantes presentes en matrices líquidas [6].

En la superficie del carbón pueden encontrarse heteroátomos en mayor o menor proporción generando diferentes grupos superficiales; sin embargo, los principales en la superficie del carbón activado son los grupos oxigenados tales como las lactonas, quinonas, grupos carbonilos, carboxilos, hidroxilo, éter, entre otros según se muestra en la Figura (2.2).

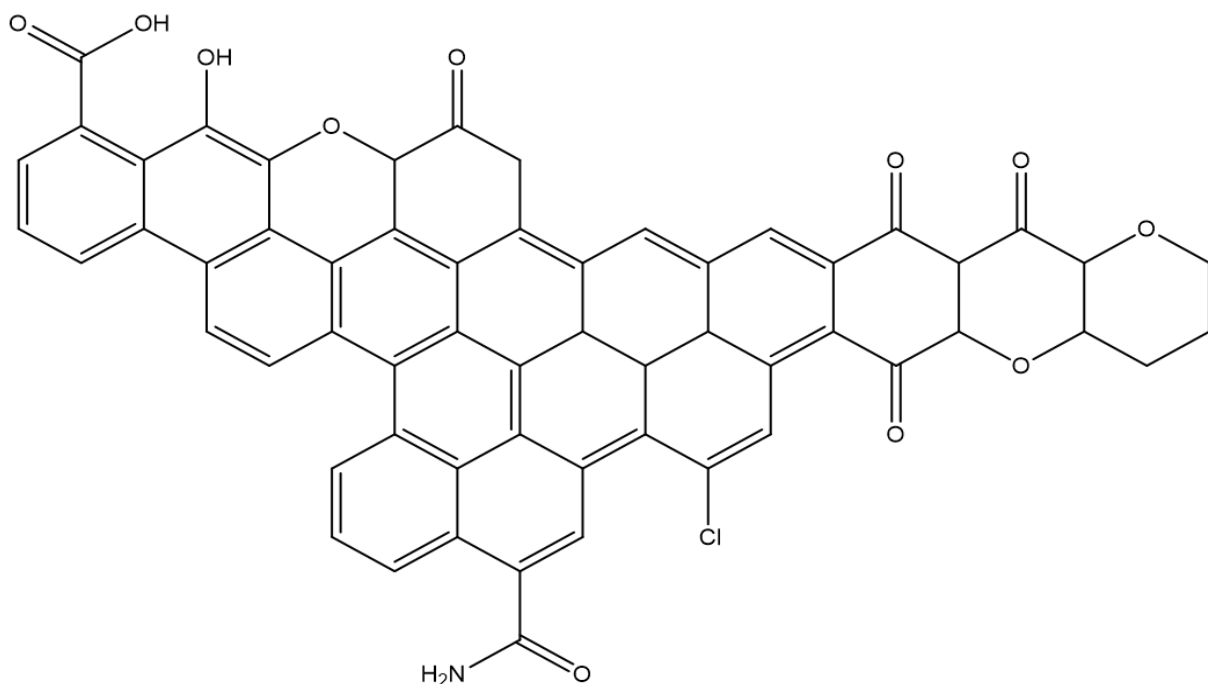


Figura 2.2. Grupos presentes en la superficie de los carbones activados.

### 2.3.3 Polímeros

Los polímeros son moléculas naturales o sintetizadas químicamente con pesos moleculares superiores a 10,000 g mol<sup>-1</sup>. Están formados por la unión covalente

de unidades repetidas denominadas monómeros, las cuales pueden unirse de forma lineal y/o ramificada. La longitud en su cadena estructural tiene una amplia distribución afectando así las características fisicoquímicas de cada polímero como son la viscosidad, elasticidad, etc. [7].

Debido a sus diferentes propiedades físicas los materiales poliméricos pueden ser clasificados en tres grupos [8]:

**Polímeros termoplásticos:** polímeros que pueden someterse a cambios de temperatura sin que su estructura y/o propiedades se vean afectadas.

**Polímeros termoestables:** obtenidos mediante la transformación química en un proceso de curado, durante el cual existe reticulación de las cadenas poliméricas confiriendo una alta rigidez.

**Polímeros elastómeros:** polímeros que se caracterizan por su alta capacidad de deformación elástica

A diferencia de las moléculas pequeñas, los pesos moleculares en los polímeros suelen variar conforme el número y tipo de monómeros que lo conforman, así como su grado de polimerización. Debido a que durante la síntesis de los polímeros se generan cadenas de diferente longitud, el peso molecular de estos se reporta como peso molecular promedio. Por otra parte los polímeros pueden presentar diferentes estereoisómeros según se muestra en la Figura (2.3), los cuales presentan diferentes propiedades y son clasificados en tres grupos [9]:

**Isotácticos:** Polímeros en los cuales los sustituyentes se colocan del mismo lado respecto a la cadena principal.

**Sindiotácticos:** Polímeros en los cuales los sustituyentes se colocan de forma alternada respecto a la cadena principal.

**Atácticos:** Polímeros en los cuales los sustituyentes se colocan al azar respecto a la cadena principal.

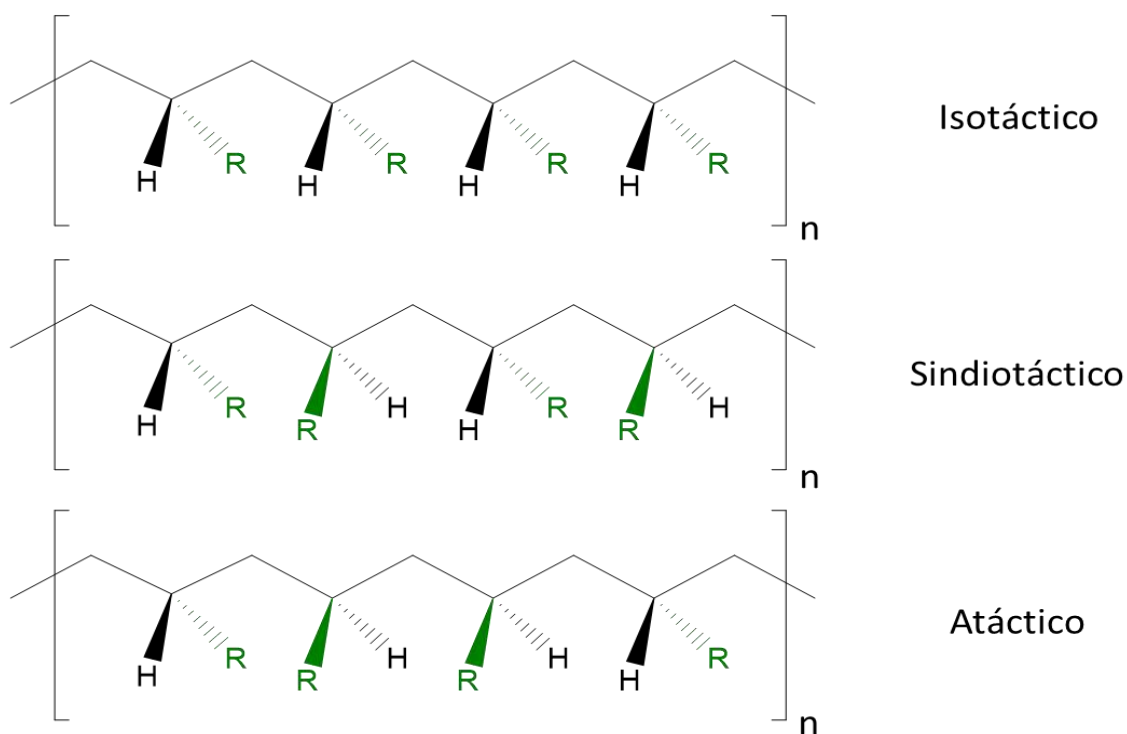


Figura 2.3. Estereoisómeros presentes en los polímeros.

### 2.3.4 Polímeros impregnados<sup>[10]</sup>

Las propiedades físicas de los polímeros impregnados no se comparan con los materiales utilizados comúnmente en procesos de separación, ya que sus características mejoran en gran medida la separación. La matriz polimérica es un

punto importante a considerar en estos materiales, debido a que tendrá que ser rígida para la generación de sitios activos, y a la vez flexible para permitir el paso de especies químicas a los sitios antes generados. Las propiedades de un polímero impregnado no dependen únicamente de la matriz polimérica sino también y en gran medida del tipo de agente extractante utilizado y la forma en la que el material es impregnado. Existen diferentes formas en las que se puede realizar la impregnación, siendo estas:

**Impregnación por inmersión:** El material se pone en contacto con una solución orgánica que contiene al agente extractante por un determinado periodo de tiempo, con la finalidad de saturar al material polimérico.

**Impregnación por fluidos supercríticos:** La matriz polimérica se pone en contacto con un fluido supercrítico (solución del agente extractante), por un determinado periodo de tiempo.

**Impregnación por atrapamiento mecánico:** Consiste en incorporar de forma aleatoria pequeñas cantidades de otras fases (líquido o partículas sólidas) durante la formación de un precipitado.

**Polímeros funcionalizados:** En el proceso de funcionalización se utilizan metodologías basadas en las reacciones típicas de los grupos funcionales presentes en los materiales poliméricos, ejemplos de ellas son la hidrólisis y la diazotización, para la posterior incorporación del agente extractante deseado.



## 2.4 Poliuretano

El poliuretano es uno de los polímeros sintéticos más comunes y disponibles en el mercado; tiene una gran variedad en su estructura, composición y aplicaciones. Estas características permiten la fabricación de poliuretanos con diferentes propiedades fisicoquímicas tales como espumas, fibras, adhesivos, revestimientos, etc. los cuales fueron desarrollados en 1973 por Otto Bayer. La característica principal de este grupo de polímeros es que contienen en su estructura al grupo uretano (Figura 2.4) Estos compuestos tienen una alta resistencia a la abrasión al impacto, al oxígeno, ácidos, bases e hidrocarburos [11].

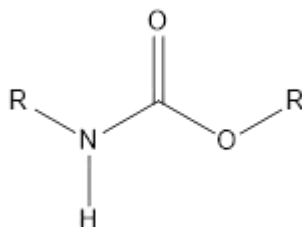


Figura 2.4. Estructura del grupo uretano.

En su mayoría, los poliuretanos son compuestos basados en reacciones entre dioles y polioles, que bajo determinadas condiciones permite la síntesis de diferentes tipos de espumas (flexibles o rígidas) o polímeros termoplásticos [12].

Las aplicaciones de los poliuretanos son diversas y numerosas, principalmente en los campos de la medicina, la construcción, elaboración de pinturas, elaboración de recubrimientos, adhesivos y empaquetado de alimentos. En los últimos años, la

investigación sobre los poliuretanos se centra en el estudio de su degradación y el reciclaje de dichos materiales, esto debido a su intensa producción [13].

### 2.4.1 Espuma de poliuretano

La espuma de poliuretano (EPU) se define como material plástico en que una proporción de la fase sólida se sustituye por gas en forma de pequeñas burbujas. Desde un punto de vista geométrico, si las burbujas del gas ocupan un volumen menor que el 76% las cavidades formadas se consideran de forma esférica, si ocupan un volumen mayor de 76% la forma se distorsiona formando poliedros [14].

Las espumas se forman por adición de agua en el sistema para generar ácidos inestables a partir del isocianato; dichos ácidos se descomponen rápidamente en moléculas de poliurea y dióxido de carbono gaseoso, este último con la función de generar pequeñas burbujas en la estructura formando así la espuma [14].

La EPU es considerada un buen material adsorbente debido a su alta área superficial, su estructura y su bajo costo, además de su estabilidad en diferentes medios [15]. Los primeros reportes de su uso como material adsorbente fueron hechos por Browen en 1979 y Gresser en 1971, que realizaron estudios en la absorción de contaminantes orgánicos en agua. Braun en 1972 evaluó su uso en la separación por cromatografía [14]. Actualmente se han empleado con éxito en la separación y determinación de iones metálicos en diferentes muestras, dentro de los cuales destacan el Ni(II) y Cu(II) en muestras de agua [16, 17].

## 2.4.2 Espuma funcionalizada

Existen algunos métodos reportados para la funcionalización de EPU, uno de ellos es el uso de compuestos monofuncionales, posterior a la elaboración del polímero; en él, los grupos funcionales se sitúan al final de la cadena polimérica afectando sus propiedades químicas y su interacción con otros componentes. El segundo método es la adición directa de los grupos funcionales en el proceso de elaboración de la espuma (muy común en la funcionalización por grupos amino); sin embargo, se debe tener condiciones adecuadas y controladas con el fin de evitar reacciones secundarias indeseables [12]. Las aplicaciones de la EPU funcionalizada son altamente dependientes del ligante adicionado, siendo materiales utilizados principalmente para la remoción de metales [14]. En la Tabla 2.1 se muestran algunos ejemplos de EPU funcionalizada con diferentes ligantes y su aplicación.

Tabla 2.1: Extracción de iones metálicos utilizando EPU funcionalizada.

<b>Analito</b>	<b>Ligante</b>	<b>Muestra</b>	<b>Referencia</b>
<b>Ag(I)</b>	Cl <sup>-</sup>	Agua	[18]
<b>Au(I)</b>	Bromuro de tetraheptilamonio	Agua	[17]
<b>Cd(II)</b>	4-hidroxiacetofenona	Agua	[19]
<b>K(I)</b>	Ácido cloroacético	Agua	[20]
<b>Ag(I)</b> <b>Au(I)</b> <b>Cu(II)</b>	O-etilditiocarbonato de potasio	Agua	[21]

## 2.5 Elementos del grupo 12<sup>[22]</sup>

El grupo formado por el zinc, cadmio y mercurio pertenece al grupo de los metales de transición; los cationes divalentes Cd(II) y Hg(II) son considerados de alta toxicidad. El zinc es un elemento esencial para el metabolismo celular, mientras que para el cadmio y mercurio no se ha reportado ninguna función biológica. Los efectos tóxicos están en función de la concentración de exposición; a nivel fisiológico producen alteraciones subletales afectando la respiración celular, el metabolismo de lípidos, carbohidratos proteínas o provocando la muerte.

### 2.5.1 Zinc

El zinc es un mineral esencial que actúa como cofactor en numerosas reacciones enzimáticas relacionadas con el metabolismo energético, sin embargo puede producir efectos tóxicos cuando se encuentra en elevadas concentraciones. Las principales fuentes de contaminación de zinc son las aguas generadas por la galvanoplastia, del procesamiento de minerales y de procesos químicos (producción de fertilizantes, pinturas y pigmentos) donde puede estar presente en concentraciones aproximadas de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 2.5.2 Cadmio

El cadmio se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, por lo cual presenta una acumulación a través de toda la cadena alimenticia. Desde el punto de vista toxicológico, el cadmio presenta un gran número de efectos incluyendo la hipertensión y osteomalacia. Un alto porcentaje del cadmio que entra en el

organismo se absorbe y solo una pequeña parte es excretada teniendo una vida media de 10 años, lo que ocasiona su depósito en órganos tales como hígado y riñón, en donde el metal se enlaza en un 80% a proteínas, afectando así las funciones biológicas de dichos órganos.

### 2.5.3 Mercurio

El mercurio es un metal líquido a temperatura y presión ambiente; puede encontrarse en forma de sales en dos diferentes formas iónicas Hg(I) y Hg(II), siendo más común el estado Hg(II). Las sales de mercurio son altamente solubles en agua y consideradas como altamente tóxicas. El mercurio también es capaz de formar compuestos organometálicos, muchos de ellos con aplicaciones en procesos agroindustriales. La principal fuente de mercurio en el medio ambiente es la actividad minera, donde el mercurio es emitido en forma gaseosa por los hornos de tratamiento, para depositarse posteriormente en suelos que rodean a las instalaciones metalúrgicas. Otras fuentes son la utilización de combustibles fósiles, las centrales de energía eléctrica, la fabricación de pinturas y los procesos de refinación. La presencia del mercurio en sedimentos es la vía predominante de ingreso de este metal a los organismos acuáticos, causando concentraciones relativamente altas en animales que se alimentan de los sedimentos principalmente en agua dulce. Los factores más importantes que afectan la toxicidad del mercurio en especies acuáticas son la concentración y la especie química del mercurio presente. Otros factores incluyen el grado de desarrollo de los organismos expuestos y los parámetros fisicoquímicos del ecosistema, como el

pH, la temperatura, la salinidad, la dureza de agua y los niveles de oxígeno. El mercurio es un metal sumamente tóxico y bioacumulable, por esta razón cualquier tipo de exposición a largo plazo genera alteraciones graves en el funcionamiento normal de cualquier órgano en el que se acumule [23, 24].

### 2.6 Estabilización de metales

En ciertas concentraciones los metales pesados son tóxicos para organismos superiores, microorganismos y plantas, por lo tanto, su presencia en residuos es de gran preocupación ambiental ya que reduce fuertemente la actividad microbiana, lo que afecta negativamente a los procesos biológicos naturales [25, 26]. La contaminación de metales pesados se puede encontrar en los sitios de reciclaje de pilas alcalinas, instalaciones de galvanoplastia, instalaciones militares, campos de tiro, sitios de reurbanización de áreas contaminadas y sitios asociados con actividades de minería. Los metales pesados en las aguas residuales provienen principalmente de actividades antropogénicas [27].

La acumulación de estos metales en las aguas residuales depende de muchos factores locales como el tipo de industrias en la región, el modo de vida de los habitantes y el conocimiento del impacto causado al medio ambiente por la eliminación descuidada de los desechos. Sin embargo, con nuevas regulaciones y legislaciones estrictas destinadas a proteger el medio ambiente, las autoridades encargadas del tratamiento de residuos se enfrentan a problemas relacionados con la eliminación de metales pesados [25].

Los métodos de estabilización permiten por un lado, contener a los metales limitando su movilidad; por otro lado, reducen el costo de los proyectos de remediación donde la radioactividad y los metales pesados son contaminantes de preocupación. Asimismo, estos métodos limitan la cantidad de blindaje y otras medidas de protección en los depósitos de metales. Además, no se producen residuos secundarios como residuos radiactivos adicionales típicos en muchos procesos [28]. En general, los mecanismos involucrados en la inmovilización de contaminantes son de tres tipos: físicos (sedimentación, filtración, adsorción), químicos (solidificación/precipitación) y biológicos (procesos de bioabsorción) [29].

### 2.6.1 Estabilización Física

La adsorción de metales pesados ha sido ampliamente estudiada y reportada en la literatura; dicho proceso es descrito por dos interacciones moleculares, 1) una adsorción no específica donde los cationes metálicos se encuentran interaccionando con contraiones en la superficie del material adsorbente y 2) una adsorción específica o selectiva, resultado de la complejación del ion metálico en la superficie del material adsorbente [30]. A continuación se mencionan algunos métodos de estabilización física.

#### Macroencapsulación

La macroencapsulación es el mecanismo mediante el cual los constituyentes de los residuos peligrosos son atrapados fuertemente en una matriz estructural de mayor tamaño. La masa del material ya estabilizada puede descomponerse con el

tiempo debido a condiciones medioambientales, generando la regeneración de los contaminantes al medio ambiente si no se cumplen las medidas necesarias de almacenamiento.

### Plastificación

Los residuos peligrosos pueden estabilizarse mediante un proceso con polímeros orgánicos que implica la mezcla de un monómero y un catalizador para formar el material polimérico. Así, se forma una matriz que retiene partículas sólidas de los residuos peligrosos (macroencapsulación). Esta técnica tiene una mayor aplicación en la solidificación de residuos peligrosos orgánicos líquidos, no volátiles [31].

### 2.6.2 Estabilización Biológica

La estabilización biológica utiliza plantas, hongos y/o microorganismos para remover, reducir, transformar mineralizar, degradar o volatilizar contaminantes. En años recientes se ha identificado una diversidad de especies biológicas que son utilizadas con el fin de disminuir la contaminación en suelos y residuos sólidos principalmente, particularmente en el caso de tratamiento de metales estos organismos son considerados hiperacumuladores, en el caso de las plantas por definición deben acumular en peso seco al menos 100  $\mu\text{g/g}$  de Cd y As, 1000  $\mu\text{g/g}$  de Co, Cu, Cr, Ni y Pb, 10000  $\mu\text{g/g}$  de Mn, para ser consideradas hiperacumuladoras de metales [29]. Ejemplo de este tipo de estabilización es la fitorremediación.



La fitoestabilización permite inmovilizar contaminantes en el suelo a través de su absorción y acumulación en las raíces. Este proceso reduce la movilidad de los contaminantes y evita su migración a las aguas subterráneas o al aire, siendo efectivo en suelos de textura fina con alto contenido de materia orgánica. Esta tecnología tiene como ventajas, sobre otros métodos de remediación de suelos, que es de menor costo, fácil de aplicar y estéticamente agradable. Algunas plantas empleadas con fines de fitoestabilización son: *Hyparrhenia hirta* (Pb); *Anthyllis vulneraria* (Zn, Pb, Cd); *Deschampsia cespitosa* (Pb, Cd, Zn); *Cardaminopsis arenosa* (Cd, Zn); *Horedeum vulgare*, *Brassica júncea* (Cd, Zn, Cu, Mn, Fe, Pb) [29].

La fitoinmovilización provoca la reducción de la biodisponibilidad de los contaminantes mediante la producción de compuestos químicos en la interfaz suelo-raíz, inactivando las sustancias tóxicas, ya sea por procesos de sorción o precipitación [32].

### 2.6.3 Estabilización Química

El proceso de estabilización química utiliza aglutinantes no peligrosos que estabilizan permanentemente los metales pesados. Los residuos tratados contienen compuestos metal-reactivos estables que eliminan la lixiviación de metales. La eficacia a largo plazo de este tipo de estabilización también reduce el riesgo de liberación futura de elementos peligrosos asociados con los residuos [27]. A continuación se mencionan algunos métodos de estabilización química.

### Solidificación/precipitación

La estabilización y/o inmovilización de metales pesados por solidificación en suelos y desechos similares se basa en la utilización de un ligante químico (fosfatos) no peligroso que se une químicamente a los contaminantes metálicos, evitando la lixiviación bajo las condiciones rigurosas. El nuevo compuesto incorpora el metal en dos o más sitios de la estructura del ligante, formando un anillo adquiriendo una inherentemente estabilidad [33].

Los complejos metal-fosfato tienen valores de  $k_{ps}$  tan bajos que es virtualmente imposible disolverlos. Los fosfatos se han utilizado para estabilizar metales pesados durante varios años y han demostrado ser superiores a la cementación y otros métodos que se basan en el aumento de la alcalinidad de la matriz para inmovilizar los metales. A diferencia de muchos compuestos estabilizantes, los fosfatos se unen directamente con metales y no están sujetos a deterioro a largo plazo relacionado con el pH [28].

### Cementación

La cementación es una de las principales formas de estabilización de residuos; se realiza mediante un proceso de fijación química creando monolitos de hormigón que contienen principalmente contaminantes inorgánicos. El material más común para este proceso es el denominado cemento Pórtland que se obtiene por la cocción en horno a alta temperatura de una mezcla de caliza y arcilla. Este tipo de estabilización ha demostrado ser efectivo para residuos con arsénico, plomo, zinc, cobre, cadmio y níquel, reteniendo a los metales principalmente en forma de

hidróxidos insolubles o carbonatos, los cuales son inmovilizados en la matriz sólida, sin embargo, también existen algunos procesos de microencapsulación física [34, 35].

Por lo antes descrito, el presente trabajo plantea la utilización de la EPU, funcionalizada con O-etilditiocarbonato el cual es un ligante con capacidad de interacción frente a iones metálicos para la remoción y posible confinamiento de metales tales como el mercurio, cadmio y zinc.



### *3. Objetivos*

#### 3.1 Objetivo general:

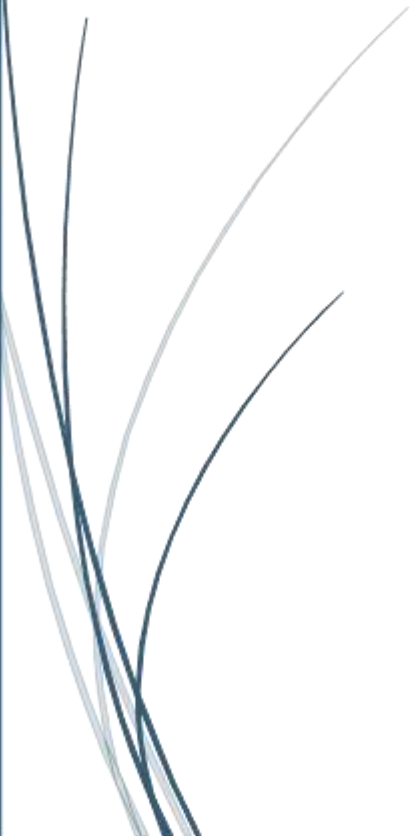
Obtener espuma de poliuretano funcionalizada por la adición de O-etilditiocarbonato para su utilización en la extracción y confinamiento de metales.

#### 3.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar el O-etilditiocarbonato de potasio para evaluar su potencial uso como ligante en el desarrollo de espumas funcionales.
- Funcionalizar la espuma de poliuretano con O-etilditiocarbonato y evaluar su capacidad extractante en sistemas controlados.
- Optimizar el proceso de extracción de iones metálicos (Zn(II), Cd(II) y Hg(II)) mediante técnicas univariantes.
- Evaluar la resistencia de la espuma de poliuretano funcionalizada con O-etilditiocarbonato a diferentes sistemas con la finalidad de determinar su capacidad como material de confinamiento de especies metálicas.
- Aplicación de la espuma de poliuretano funcionalizada con O-etilditiocarbonato en muestras reales (residuos de amalgamas dentales).

A dark blue vertical bar is on the left side of the page. A light blue arrow points to the right from the middle of this bar.

## *4. Metodología*



Para la realización de cada uno de los experimentos se emplearon reactivos marca Aldrich® y/o J. Baker® grado ACS; en todos los experimentos se utilizó agua desionizada (18.2 mΩ cm). La espuma de poliuretano se adquirió en Plásticos y Telas Industriales S.A. de C. V. La determinación de concentraciones de los iones metálicos en el presente estudio se realizó empleando la técnica de espectroscopía de absorción atómica por atomización en llama con un equipo Varian® modelo SpectrAA 880, utilizando lámparas de cátodo hueco y una mezcla de aire/acetileno. Las disoluciones metálicas se prepararon por dilución de estándares grado absorción atómica, con una concentración conocida de 1000 mg L<sup>-1</sup> en matriz nítrica (HNO<sub>3</sub> al 3%).

### 4.1 Síntesis de O-etilditiocarbonato de potasio

El ODP es un sólido de color amarillo, fácilmente obtenible mediante la reacción entre hidróxido de potasio y disulfuro de carbono en medio etanólico [36]. Para la síntesis del O-etilditiocarbonato de potasio (ODP) se siguió la metodología propuesta por Patel y colaboradores [37] con algunas modificaciones. El procedimiento final se muestra en la Figura (4.1) y se enuncia a continuación.

Se colocaron 5.64 g de hidróxido de potasio en 30 mL de etanol con agitación constante hasta lograr que el KOH formara una disolución; posteriormente, se añadieron lentamente 7 mL de disulfuro de carbono manteniendo la agitación. Instantáneamente la disolución se torna amarilla y segundos después se observa la precipitación de un compuesto del mismo color.

El precipitado se lavó dos veces con éter etílico y se separó por filtración, finalmente se dejó secar a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ).

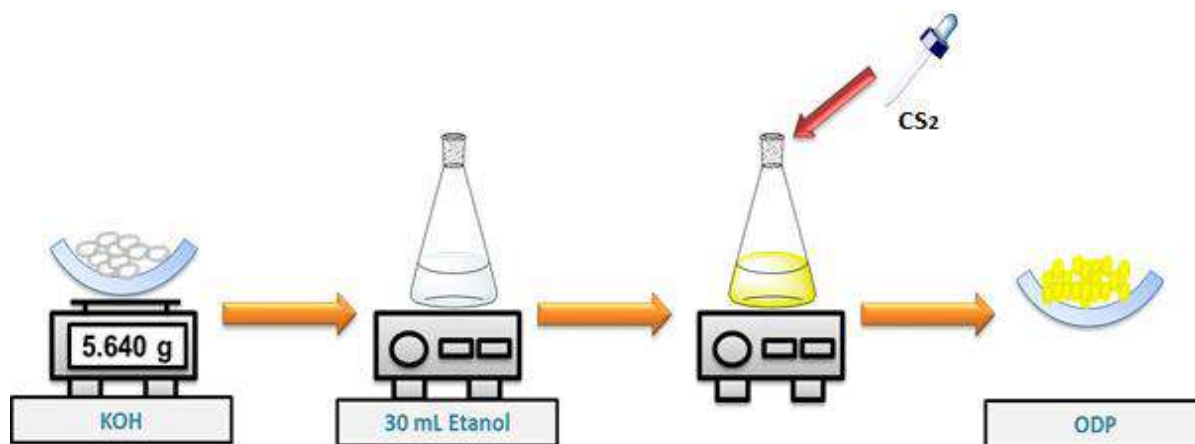


Figura 4.1: Síntesis del ODP.

### 4.2 Funcionalización de la espuma de poliuretano con ODP

La espuma de poliuretano blanca (EPU) se cortó en cubos de aproximadamente 0.3 cm por lado. Se pesó 1 g y se introdujo en 300 mL de ácido clorhídrico 3 M con una agitación constante durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se enfrió en baño de hielo a una temperatura entre 0- 5 °C y se adicionaron gota a gota 50 mL de una disolución de nitrito de sodio 1 M manteniendo el sistema en agitación durante 15 min, hasta la aparición de un color café oscuro en la espuma. Posteriormente, la espuma se separó por decantación lavándola por triplicado con agua fría; una vez lavada la espuma se colocó en 300 mL de agua fría y lentamente se adicionaron 50 mL de ODP 1 M. Al terminar la adición del ODP se retiró del baño de hielo y el sistema se mantuvo en agitación por 24 horas. Después de este periodo de tiempo se separó el líquido por decantación y la



espuma se lavó tres veces con agua fría, finalmente se dejó secar la espuma a  $T_{amb}$ . Dicho procedimiento se muestra en la Figura (4.2).

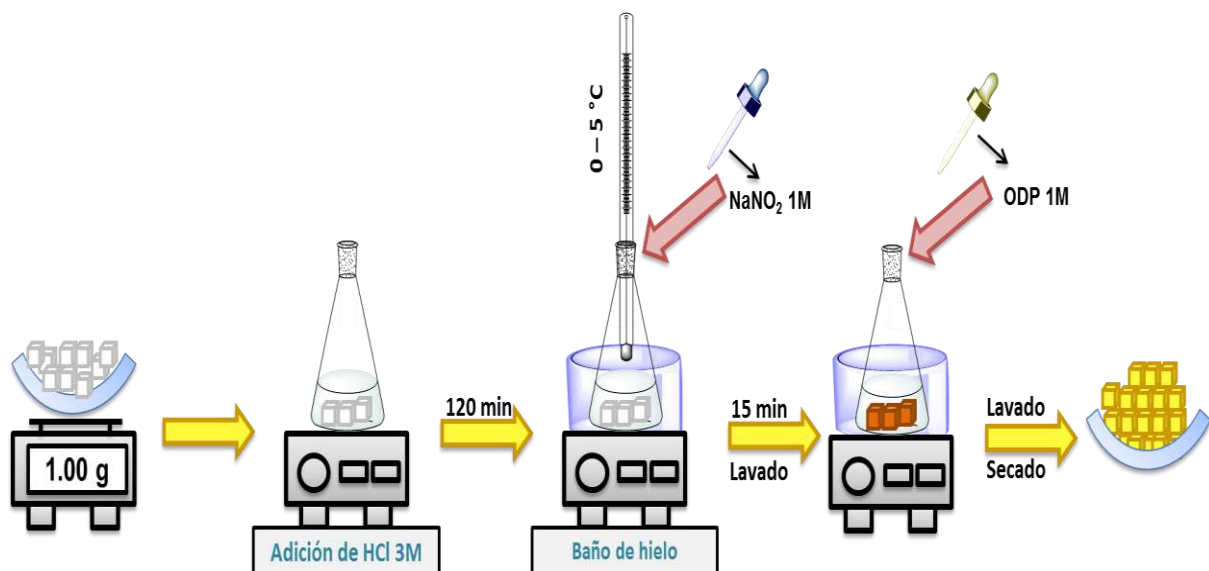


Figura 4.2: Proceso general de funcionalización de EPU con ODP. (ver reacción propuesta en la Figura 5.4)

### 4.3 Caracterización del O-etilditiocarbonato de potasio y de la espuma funcionalizada con ODP

La caracterización estructural del compuesto obtenido en la síntesis mostrada en el apartado 4.1 se realizó mediante espectroscopía UV-Vis e IR, con la finalidad de verificar que fuera el compuesto deseado. Asimismo, la funcionalización de la espuma se verificó empleando la espectroscopía Raman y análisis termogravimétrico.

### Espectroscopía Infrarroja y Raman

El espectro IR se obtuvo con un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 FT-IR en un intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  en película de CsI. Por su parte los espectros Raman se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum Gx NIR FT-Raman.

### Análisis termogravimétrico

Las muestras se cortaron en pequeños cubos y se pesaron alrededor de 2 – 3 mg los cuales fueron colocados en crisoles de porcelana. Los análisis de TGA se realizaron en un equipo Mettler TGA/SDTA 851e calentando desde 35°C hasta 600°C con una rampa de temperatura de 10°C/min, en atmósfera de  $\text{N}_2$ , siguiendo la pérdida de masa en tiempo real en función de la temperatura.

## 4.4 Extracción de metales del grupo 12 con la espuma de poliuretano funcionalizada con ODP

Con la finalidad de evaluar la efectividad de la espuma de poliuretano funcionalizada con ODP ( $\text{PUF}_1$ ) en la remoción de  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  y  $\text{Hg(II)}$ , se realizaron experimentos de extracción en fase sólida dispersiva en sistemas discontinuos según se muestra en la Figura 4.3. Todos los experimentos de extracción se realizaron por triplicado a  $T_{\text{amb}}$ , así mismo, y con la finalidad de verificar que la extracción de los metales es debida a la funcionalización, se

#### 4. Metodología

realizaron experimentos con espuma sin tratar verificando su capacidad de extracción.

El procedimiento general para la extracción de los iones metálicos del grupo 12 fue el siguiente: 30 mg de PUF<sub>1</sub> se mezclaron con 10 mL de una disolución de concentración conocida del metal (II) manteniéndose en agitación durante 2 horas. Transcurrido el tiempo, se decantó el líquido y su concentración final se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA). Las concentraciones de cada metal en disoluciones individuales fueron las siguientes: Zn(II) 2 mg L<sup>-1</sup>, Cd(II) 8 mg L<sup>-1</sup> y Hg(II) 10 mg L<sup>-1</sup>.

Es importante mencionar que para el cálculo del porcentaje de extracción de todos los metales se utilizó la fórmula 1.

$$\%E = 100 \left( 1 - \frac{C_R}{C_I} \right) \quad (1)$$

Donde  $C_R$  es la concentración remanente del ion metálico en solución posterior al proceso de extracción, y  $C_I$  es la concentración inicial del ion metálico en solución.

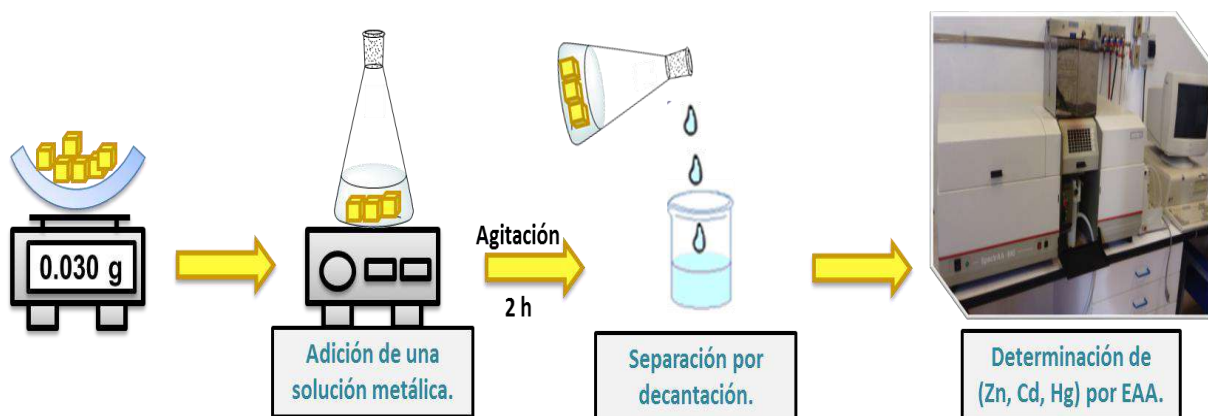


Figura 4.3: Extracción en fase sólida dispersiva en sistemas discontinuos para Zn(II), Cd(II) y Hg(II).

### 4.5 Optimización del proceso de extracción de metales

Con la finalidad de obtener un mayor porcentaje de extracción se modificaron diferentes parámetros durante el proceso, optimizándolo por un método univariante. Los parámetros y la magnitud de sus variables se detallan a continuación:

Concentración de ODP en la funcionalización de la EPU: La síntesis de la PUF1 se realizó con concentraciones de ODP de 1, 2, 3 y 4 M.

Efecto del pH en el proceso de extracción: El pH del sistema se modificó mediante la adición de HNO<sub>3</sub> o NaOH 0.01 M, evaluando 2, 3, 4, 6, 8 y 10 en la escala de pH.

Tiempo de contacto entre la PUF1 y la solución metálica: Se analizaron experimentos de extracción con diferentes periodos de contacto: 5, 20, 40, 60, 90 y 120 minutos.

Relación entre la masa PUF respecto al volumen utilizado: Se colocaron diferentes cantidades de PUF en 10 mL de la solución metálica de Hg(II), utilizando así 10, 20, 30, 40 y 50 mg.

### 4.6 Proceso de re-extracción de Hg(II)

Para la re-extracción de mercurio (Figura 4.4) el procedimiento general consistió en mezclar 30 mg de PUF<sub>Hg</sub> con 10 mL de diferentes disoluciones re-extractantes, las cuales se muestran en la tabla 4.1, manteniéndose en agitación durante 2

horas. Transcurrido el tiempo, se decantó el líquido y se determinó la concentración lixiviada de Hg(II) mediante espectroscopía de absorción atómica. Todos los experimentos de re-extracción se realizaron por triplicado a  $T_{amb}$ .

Tabla 4.1 Tipo y concentración de los re-extractantes utilizados en el proceso de re-extracción de Hg(II).

Re-Extractante	Concentración [M]
Ácido acético (HAc)	0.1
Ácido clorhídrico (HCl)	0.1
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	0.1
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.1
Hidróxido de amonio (NH <sub>4</sub> OH)	0.1
Tiourea (NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> )	0.1
NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> /HAc	0.1/0.1
NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> /HCl	0.1/0.1
NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1/0.1

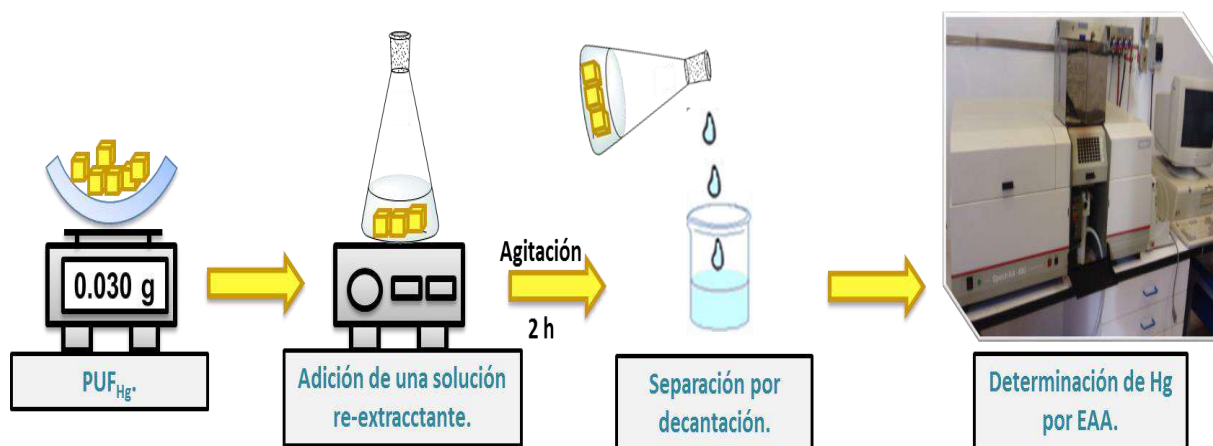


Figura 4.4: Proceso general de re-extracción de Hg(II) en un sistema PUF<sub>Hg</sub>.

### 4.7 Optimización del proceso de re-extracción de Hg(II)

Con la finalidad de obtener una mayor re-extracción del metal se modificaron diferentes parámetros mediante el método univariable en discontinuo.

Concentración del agente re-extractante: La concentración de tiourea a utilizar en el proceso de re-extracción de Hg(II) se modificó en un intervalo de concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 M.

Tiempo de contacto: Se realizaron experimentos de extracción con diferentes periodos de contacto: 5, 20, 40, 60, 90 y 120 min.

### 4.8 Uso de la PUF<sub>1</sub> para la extracción de Hg(II) en residuos de amalgamas dentales

Se usó un trozo de amalgama proporcionada por la Clínica Dental de la UAEH, de marca *Madespa*®, cuya composición de acuerdo con el proveedor era de 48.5% de mercurio, 20.9% de plata, 16.4% de estaño y 14.2 de cobre (%p/p). De este trozo se pesaron 100 mg los cuales se digirieron con 15 mL de una mezcla de H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> (2:1) en un sistema de digestión por microondas MARS 6 (CEM), utilizando una rampa de temperatura desde T<sub>amb</sub> hasta 170°C durante 15 min y manteniendo dicha temperatura por 20 min; el límite de presión en los vasos fue de 110 psi. Posterior al tratamiento la solución se filtró y aforó a 25 mL. La concentración de los elementos en esta disolución se determinó mediante espectrometría de absorción atómica.

Sabiendo que los componentes principales de la amalgama eran mercurio, plata, cobre y estaño, se hicieron pruebas de selectividad de la espuma funcionalizada

con estos metales. Para ello se utilizaron diferentes soluciones sintéticas individuales de Ag(I), Cu(II) y Sn(IV), y otras mezclas binarias con mercurio en diferentes relaciones  $\text{mol}_{\text{Hg(II)}} : \text{mol}_{\text{metal}}$  (2:1, 1:1 y 1:2). Siguiendo el procedimiento que se muestra en la Figura 4.3, se mantuvieron en contacto 10 mL de dichas soluciones con 30 mg de PUF<sub>1</sub> a 900 rpm por 50 min. Posterior a este tiempo se determinó el porcentaje de extracción de cada metal por absorción atómica. Todos los experimentos se realizaron por triplicado a  $T_{\text{amb}}$ .

### 4.9 Evaluación de la PUF<sub>1</sub> como material de confinamiento de Hg(II)

Para verificar si la PUF<sub>1</sub> es un material con un potencial uso en el confinamiento de Hg(II), se realizaron diferentes procesos de lixiviación, siendo uno de ellos un estudio de lixiviación en agua y los otros, dos esquemas de extracción sucesivas reportados en la literatura. En todos los casos se partió de espuma con mercurio obtenida luego de su extracción (PUF<sub>Hg</sub>)

#### 4.9.1 Ensayo de Lixiviación de Hg(II) por agitación

Se siguió el método reportado por López y col. [38], donde el material (PUF<sub>Hg</sub>) fue sometido a diferentes volúmenes de agua de tal forma que se obtuvo la relación 2 y 10  $L_{\text{agua}}/\text{Kg}_{\text{PUFHg}}$ , manteniendo en contacto el sistema por 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente el sistema se separó por filtración y se determinó la concentración de Hg(II) en el extracto acuoso mediante la técnica de vapor frío; dicho proceso se observa en la Figura 4.6.

#### 4. Metodología

La cantidad de mercurio lixiviado mediante este ensayo se determinó con la ecuación 2:

$$A_{Hg} = C \left( \frac{L}{M_D} \right) \quad (2)$$

Donde  $A_{Hg}$  ( $\text{mg}_{\text{Hg}}/\text{Kg}_{\text{PUF}}$ ) es la cantidad de mercurio lixiviado para una relación líquido/sólido determinada,  $C$  es la concentración de mercurio en agua ( $\text{mg}/\text{L}$ ),  $L$  es el volumen de agua (L), y  $M_D$  es la masa seca del material (Kg).

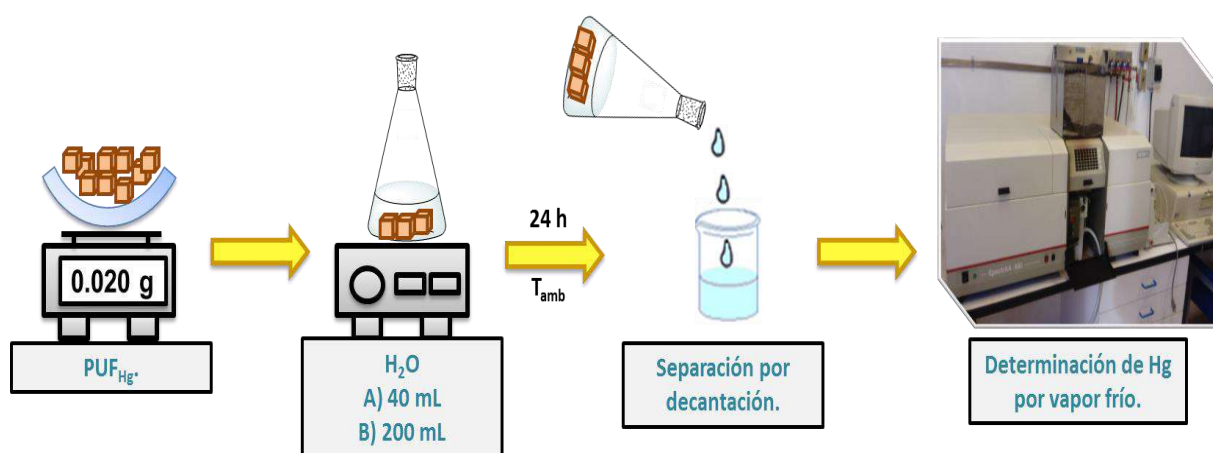


Figura 4.6: Lixiviación de mercurio en agua.

#### 4.9.2 Lixiviación de Hg(II) en procesos de extracción sucesiva

##### Método de Biester y col.

El primer método de extracción sucesiva utilizado fue el reportado por Biester y col. [39] con algunas modificaciones. El proceso general consistió en poner en contacto 100 mg de PUF<sub>Hg</sub> con diferentes disoluciones sucesivamente, mismas que variaron en su composición y en sus características químicas (fuerza iónica, capacidad oxidante o complejante, acidez, etc). Entre cada etapa las fases se



#### 4. Metodología

separaron por decantación y el sólido se lavó antes de poner en contacto con una nueva disolución. Asimismo, el mercurio lixiviado se cuantificó en cada extracto acuoso. En la última etapa (digestión con agua regia) la solución se separó por centrifugación y se llevó a un volumen conocido de 25 mL, analizando nuevamente el mercurio lixiviado. El tren de procesos se muestra en la Figura 4.7.

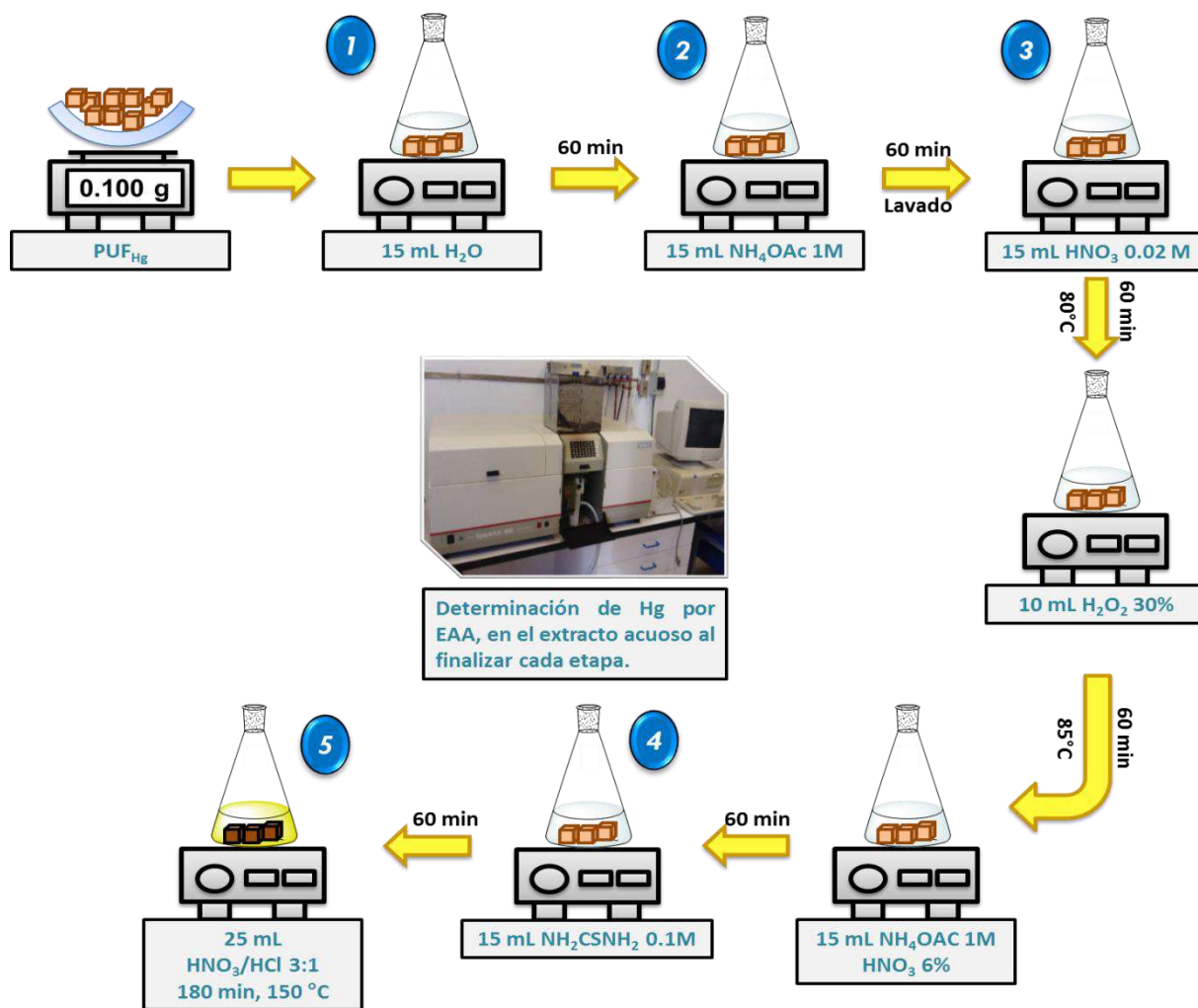


Figura 4.7: Lixiviación de mercurio mediante extracciones sucesivas por el método de Biester y col.

Método de Miller y col.

El segundo método de extracción sucesiva utilizado fue el reportado por Miller y col. [40] con algunas modificaciones. El proceso general, ejemplificado en la Figura 4.8, es similar al de Bliester pero empleando disoluciones diferentes. En este caso también se cuantificó el mercurio lixiviado en cada extracto acuoso. En la última etapa (digestión con ácido nítrico concentrado) la solución se separó por centrifugación y se llevó a un volumen conocido de 25 mL, analizando nuevamente el mercurio lixiviado mediante espectroscopía de absorción atómica.

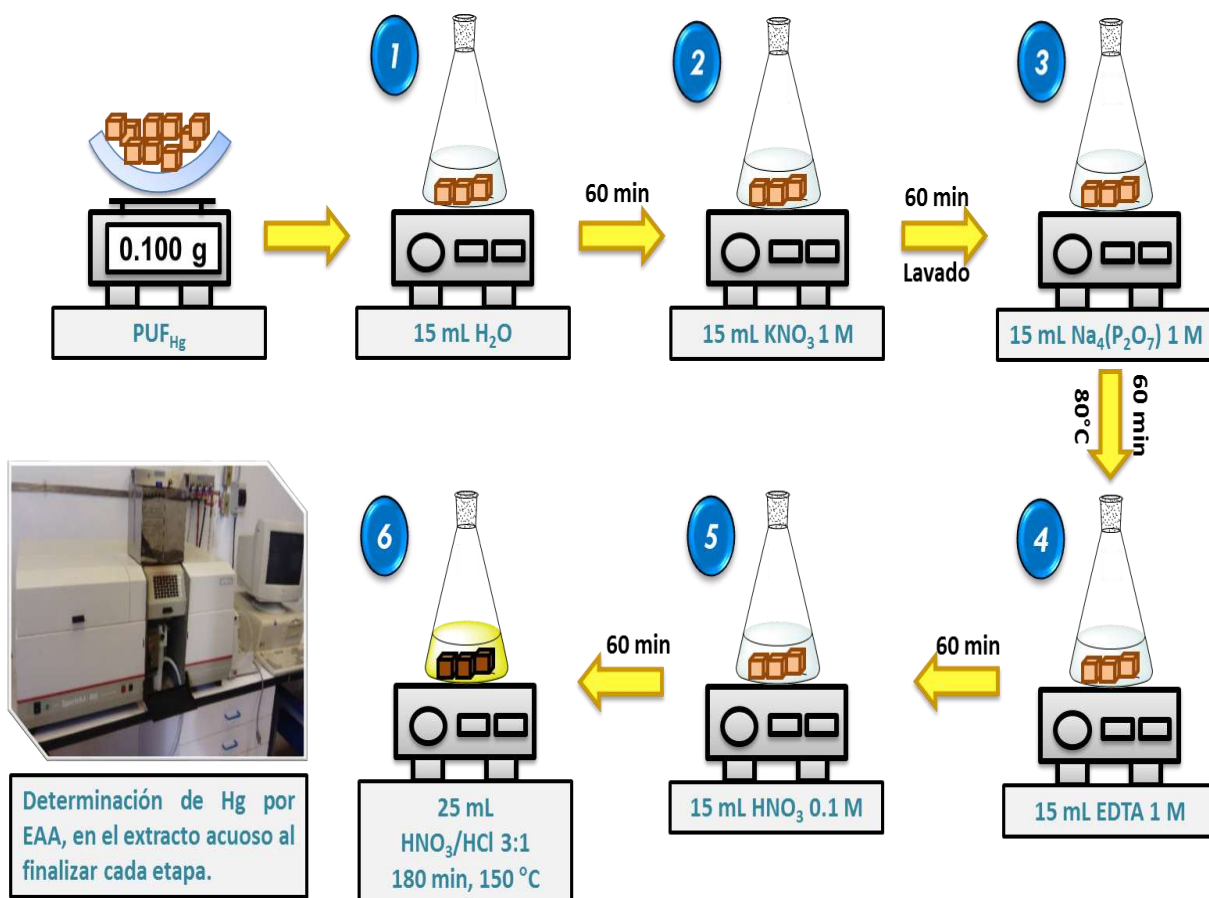


Figura 4.8: Lixiviación de mercurio mediante extracciones sucesivas por el método de Miller y col.



5. *Resultados*

*y*

*discusiones*



### 5.1 Caracterización del o-etilditiocarbonato de potasio

Posterior a la síntesis se obtuvo un sólido de color amarillo que se disolvió en etanol/agua (3:2) para obtener su espectro UV, observando una banda característica en 301 nm (Figura 5.1), seguida de una banda intensa a 260 nm de poco valor diagnóstico por su posible asociación a productos de degradación [41, 42].

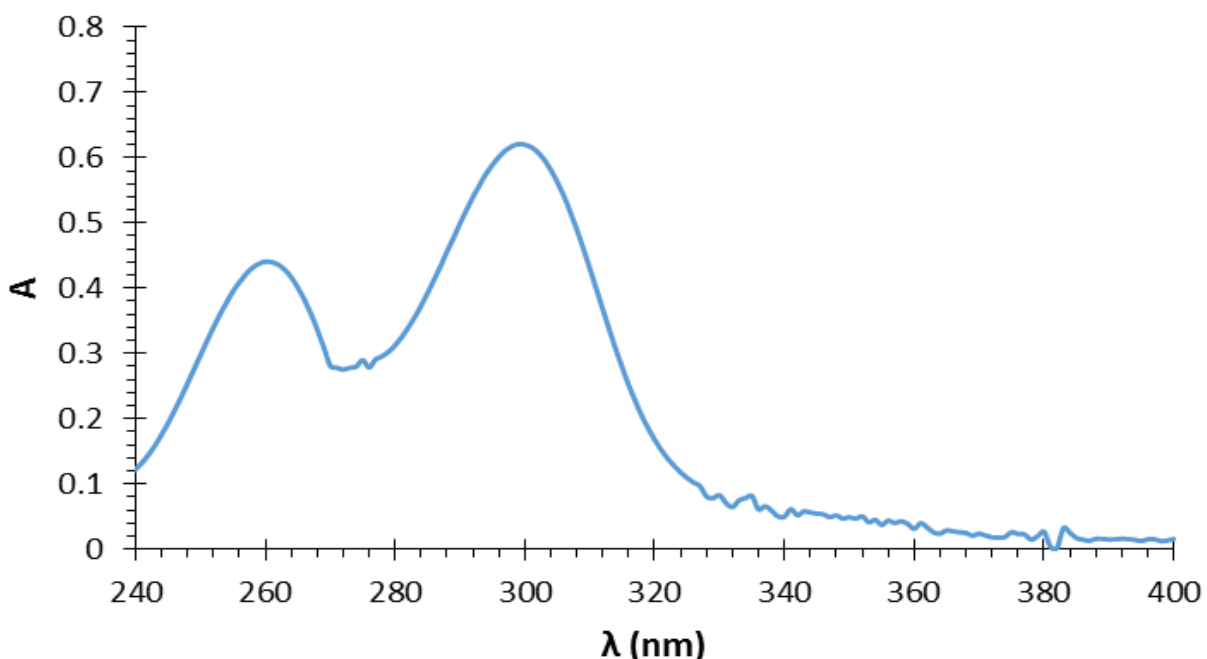


Figura 5.1: Espectro de UV del ODP obtenido en una celda de cuarzo con longitud de paso óptico de 1 cm.

La espectroscopía infrarroja permitió observar bandas características de grupos presentes dentro de la estructura molecular del compuesto sintetizado (Figura 5.2), encontrando a  $1050\text{ cm}^{-1}$  una banda atribuida al enlace C—O y en  $1380\text{ cm}^{-1}$  la banda característica del enlace C=S [43]. Dichas bandas son consistentes con la estructura del ODP; además, se encontró una banda característica del enlace

## 5. Resultados

O—H en  $3520\text{ cm}^{-1}$  y una asociada al enlace C—O—H en  $1600\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a la incompleta eliminación del disolvente (etanol) durante la reacción de síntesis.

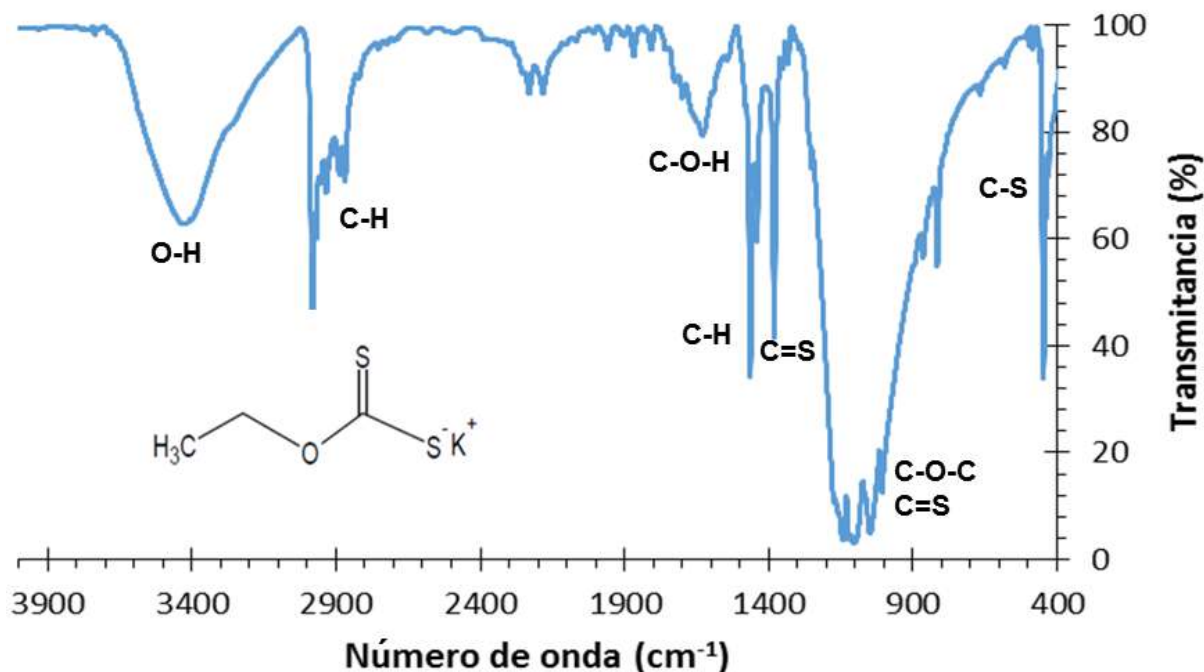


Figura 5.2: Espectro IR del ODP obtenido a partir del compuesto sólido en forma de pastilla con KBr.

### 5.2 Caracterización de la PUF<sub>1</sub>

Para la caracterización de la PUF<sub>1</sub> se emplearon algunas técnicas como el IR, sin embargo los espectros obtenidos de ambas espumas (EPU y PUF<sub>1</sub>) no muestran una diferencia apreciable en las bandas observadas en dicho espectro, por tanto, la corroboración de la presencia del ligante en la PUF<sub>1</sub> se corroboró mediante espectroscopía Raman.

## 5.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite observar bandas características de grupos presentes dentro de la estructura de la espuma de poliuretano sin funcionalizar y funcionalizada (EPU y PUF<sub>1</sub>) (Figura 5.3), encontrando a 845 cm<sup>-1</sup> una banda atribuida al enlace C—O—C y en 1324, 1457 cm<sup>-1</sup> la banda característica del enlace C=S [44, 45], lo cual corrobora la presencia del ligante en la espuma; se encontró además una banda a 2340 cm<sup>-1</sup> atribuida al grupo —N=C=O. Dicha banda sólo se presenta en el espectro de la EPU (azul) estando ausente en el de la PUF<sub>1</sub> (rojo), lo cual confirmaría la funcionalización dado que este grupo es eliminado por la adición del ODP durante el proceso de funcionalización (Figura 5.4).

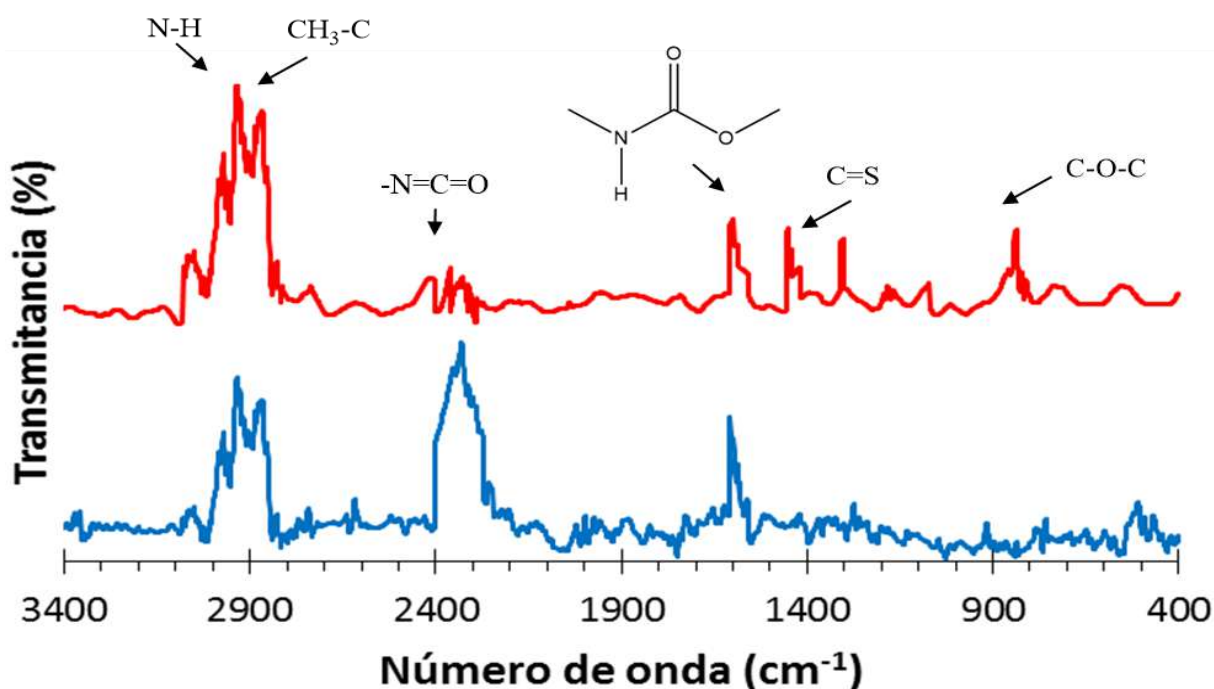


Figura 5.3: Espectro Raman de la EPU (línea azul), y PUF<sub>1</sub> (línea roja).

## 5. Resultados

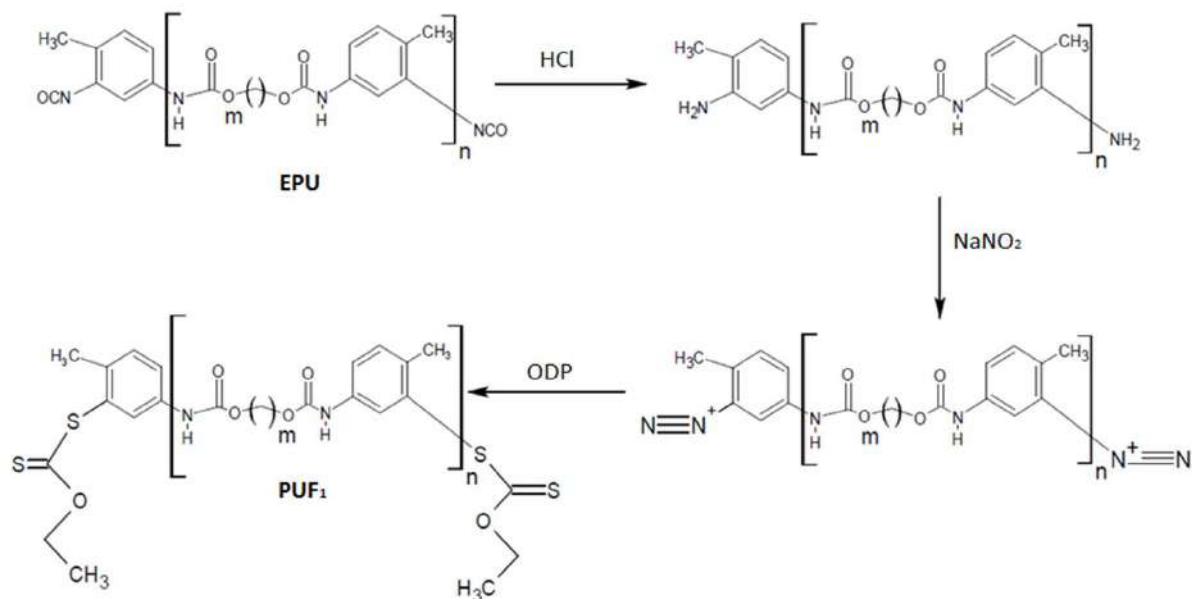


Figura 5.4: Proceso de funcionalización de la EPU.

### 5.2.2 Análisis termogravimétrico

El análisis de la degradación térmica de los polímeros es un punto importante dentro de su caracterización debido a que su estabilidad ante elevadas temperaturas está relacionada con sus propiedades fisicoquímicas tales como el peso molecular, rigidez, presencia de compuestos volátiles, etc. Por esta razón se analizó termogravimétricamente la espuma funcionalizada a fin de comprobar cambios importantes con respecto a la espuma sin funcionalizar. Los resultados se muestran en la Figura 5.5.

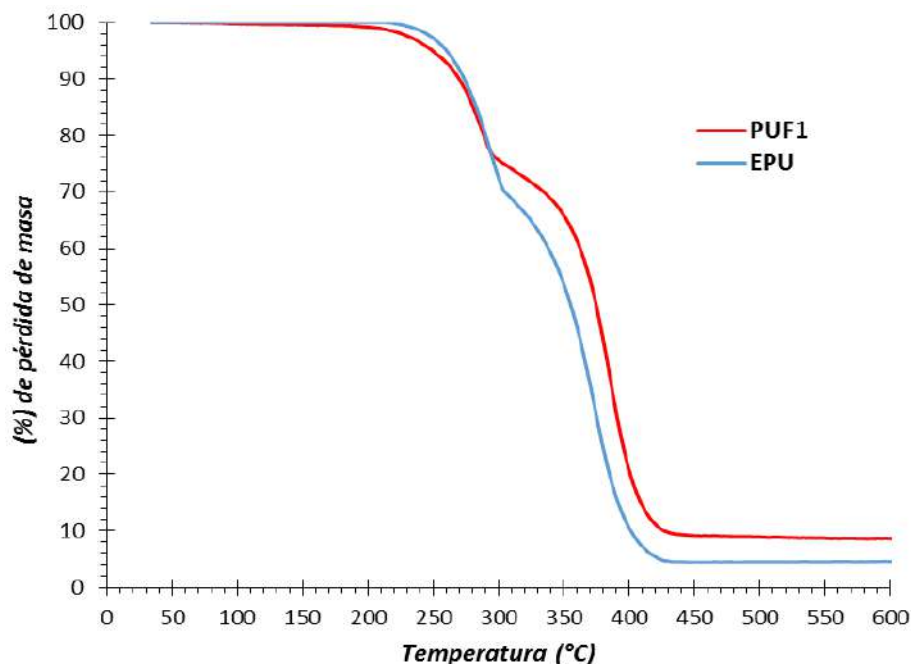


Figura 5.5: Curvas del análisis termogravimétrico de EPU y PUF<sub>1</sub>.

A partir de las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura es posible distinguir dos procesos de degradación: el primero de ellos de 200 – 300°C asociado a la degradación del grupo uretano; el segundo, entre 350 – 450°C, se asocia a la ruptura de enlaces C-C, así como a la descomposición de compuestos remanentes de la primer etapa [46]. De la comparación de ambas curvas resalta la diferencia en la temperatura de descomposición correspondiente al 50 % de masa perdida donde se verifica la descomposición estructural del material [47, 48]. Asociado a esto se muestra que la EPU es estable hasta 355°C, mientras la PUF<sub>1</sub> es estable hasta 374°C, lo cual significa que la incorporación de ODP a la espuma de poliuretano modifica la estabilidad del material, aportándole rigidez y retardando su degradación térmica.



### 5.3 Optimización de la funcionalización

La espuma funcionalizada se empleó en la extracción de diferentes metales divalentes, modificando parámetros tanto en la composición de la PUF<sub>1</sub> como en la disolución acuosa.

En la Tabla 5.1 se muestran los porcentajes de extracción para el Zn(II), Cd(II) y Hg(II) respectivamente, donde se observa una relación directa entre la concentración agregada de ODP durante la funcionalización y un aumento en el porcentaje de extracción.

De esta forma, la concentración óptima para la extracción de cada metal estudiado es de 3 M en el caso del Zn(II) y Hg(II) y de 4 M para el Cd(II).

Mediante una comparación directa en la Figura 5.6 se puede observar la baja afinidad y el bajo porcentaje de extracción que presentan el Zn(II) y el Cd(II) hacia la PUF<sub>1</sub>, siendo no mayor al 22 % en caso del Zn(II) y de 17 % en caso del Cd(II).

Tabla 5.1: Porcentaje de extracción de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con PUF<sub>1</sub> preparada con diferente concentración de ODP.

[ODP] M*	% Extracción Zn(II)**	% Extracción Cd(II)**	% Extracción Hg(II)**
0.0	0	0	0
1.0	7.95 (2.78)	4.62 (1.50)	22.94 (4.05)
2.0	18.00 (3.63)	7.35 (0.62)	34.72 (4.65)
3.0	19.50 (4.13)	14.37 (1.74)	80.21 (1.58)
4.0	21.04 (3.53)	16.85 (0.65)	82.44 (2.25)

\* Concentración de una disolución acuosa de ODP, usada al momento de la funcionalización.

\*\* Entre paréntesis se muestra el coeficiente de variación en porcentaje.

Por otro lado, en el caso del Hg(II) los porcentajes de extracción más altos oscilan entre 80 y 82 %, razón por la cual se decidió centrar los siguientes experimentos en el mercurio ya que bajo las condiciones de experimentación no se obtendría una buena eficiencia en la extracción con el Zn(II) y el Cd(II).

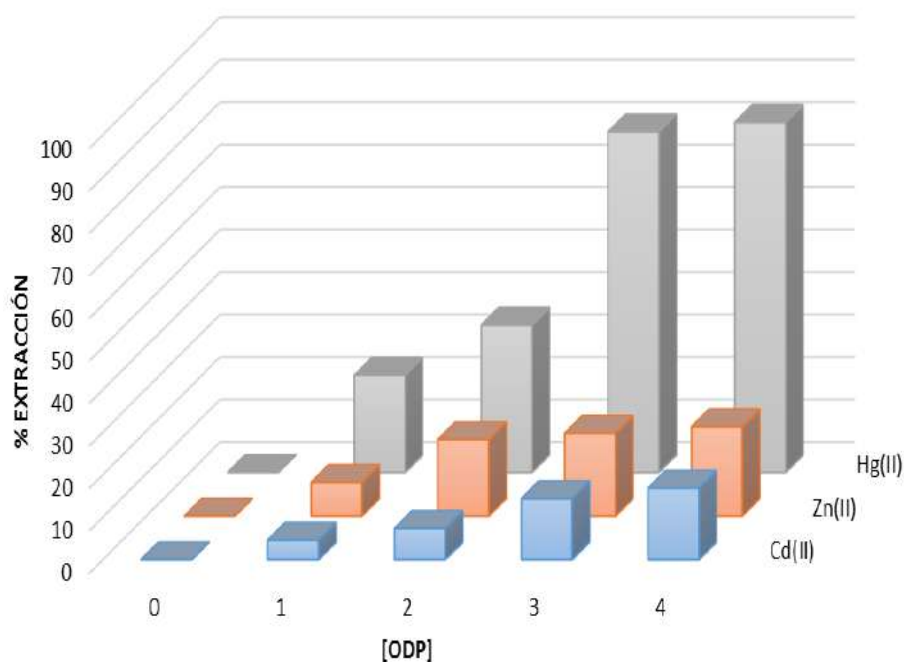


Figura 5.6: Efecto de la concentración de ODP en el porcentaje de extracción de metales.

### 5.4 Optimización del proceso de extracción de Hg(II)

#### 5.4.1 Efecto del pH

Reddy y Rangamannar reportan algunos estudios sobre la interacción entre los metales del grupo 12 y el ODP, determinando que las condiciones óptimas de experimentación son a un pH de 9 para el caso de Hg(II) [49]. Sin embargo Denizli *et. al.* [50]. reporta que para la extracción de Hg(II) con microesferas de poliestireno modificado con ODP es necesario trabajar en un rango de pH de 6.0 a

7.5, motivo por el cual se propuso estudiar una ventana de pH en el intervalo de 2 a 10 unidades, según el diagrama de zonas de predominio para las especies de mercurio (Figura 5.8), la especie  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  predomina en toda la escala desde pH 3 en adelante, mientras que a pH 2 lo hace el ion mercúrico. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que no existe ninguna diferencia entre los porcentajes de extracción de mercurio a diferentes valores de pH (Figura 5.9), debido a la fuerte capacidad de coordinación del ODP con  $\text{Hg}^{2+}$  o  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Por lo tanto, en los experimentos posteriores el pH de las soluciones fue de entre 6.0 y 6.5, sin necesidad de imponerlo con ácidos o bases.

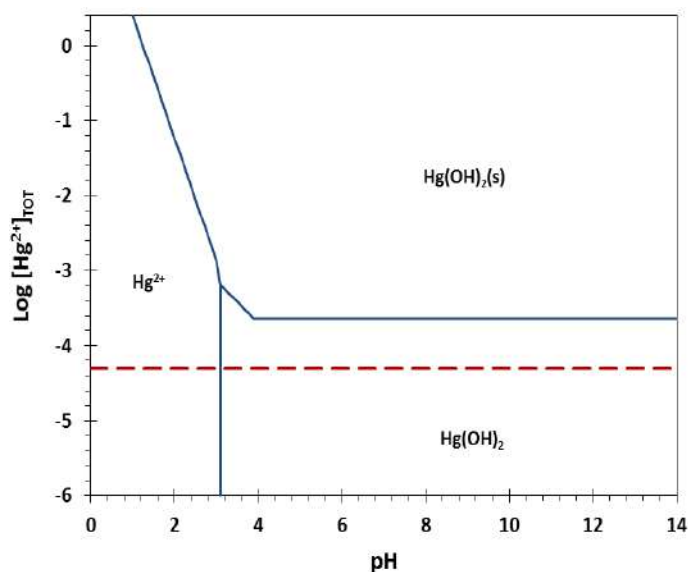


Figura 5.7: Diagrama de zonas de predominio de mercurio elaborado en el programa Hydra y Medusa [51] (---  $\text{Log} [\text{Hg}^{2+}]_{\text{TOT}}$  de trabajo).

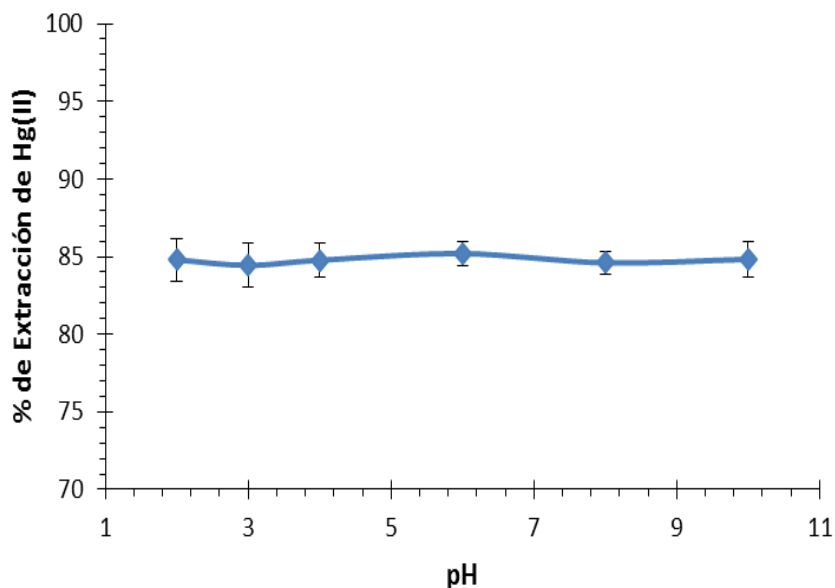


Figura 5.8: Efecto del pH en el proceso de extracción de Hg(II). 120 min en contacto, 30 mg de PUF<sub>1</sub>, 10 mg L<sup>-1</sup> Hg(II).

#### 5.4.2 Tiempo de extracción

Según se muestra en la Figura 5.7 el tiempo deja de tener un efecto significativo en el porcentaje de extracción del metal después de los 40 minutos; sin embargo se propone analizar tiempos superiores al determinado como óptimo, esto para reducir errores en la determinación. De esta forma, se decidió considerar 50 minutos como el tiempo ideal para la realización de las pruebas subsecuentes.

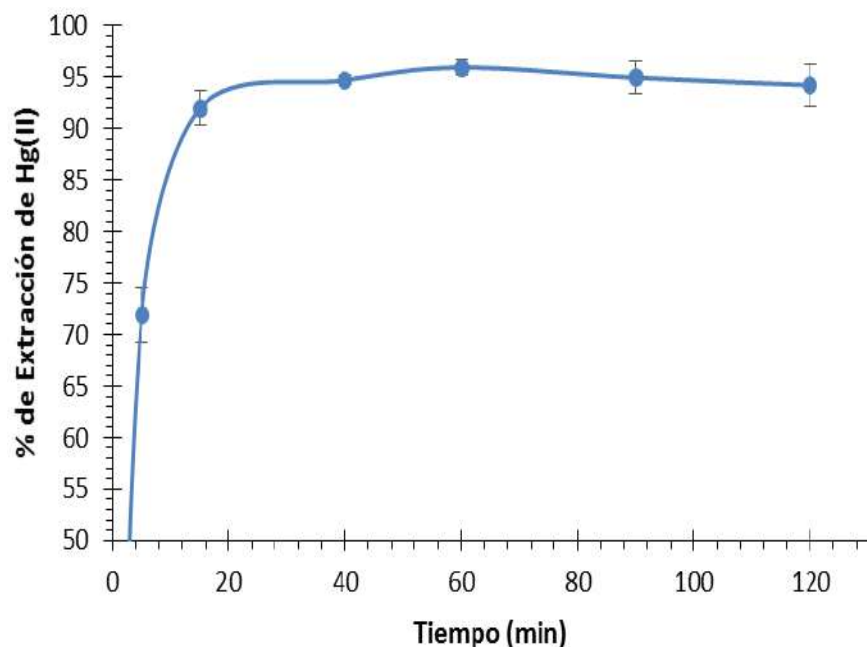


Figura 5.9: Efecto del tiempo en la extracción de Hg(II) con PUF<sub>1</sub> preparado 3M de ODP, 6 mL de solución a 8 mg L<sup>-1</sup>.

### 5.4.3 Efecto de la masa de PUF<sub>1</sub> en el proceso de extracción

Para evaluar la cantidad de espuma funcionalizada a utilizar en el proceso de extracción de Hg(II) se varió la masa de PUF<sub>1</sub> entre 10 y 50 mg. Los resultados que se muestran en la Figura 5.10 permiten concluir que la masa óptima es de 30 mg de PUF<sub>1</sub>, debido a que con cantidades superiores (40 o 50 mg) el porcentaje de extracción es prácticamente constante.

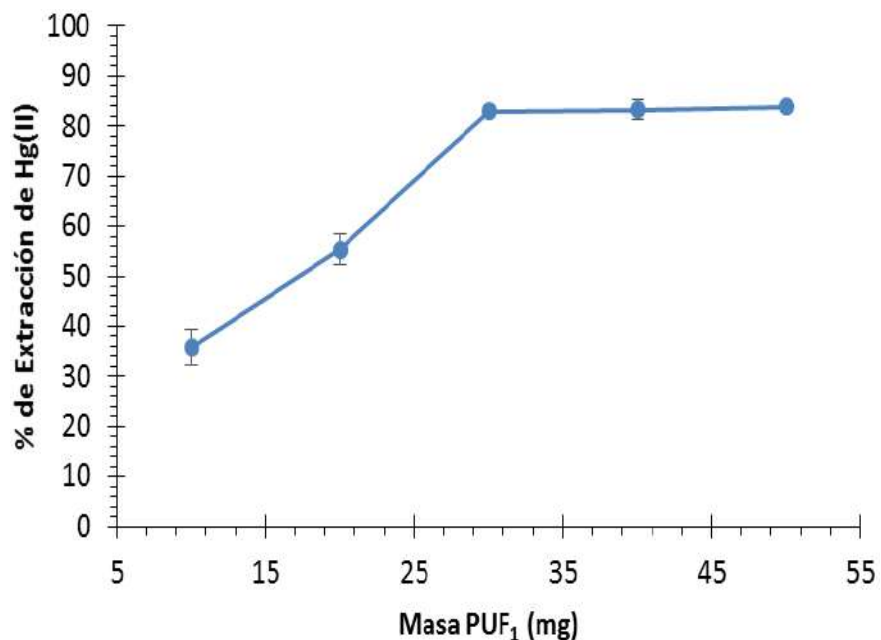


Figura 5.10: Efecto de la masa de PUF<sub>1</sub> en el proceso de extracción de Hg(II). 10 mL de solución de Hg(II) 10 mg L<sup>-1</sup>, agitación de 920 rpm, 50 min de contacto.

### 5.5 Isotherma de Adsorción

La isoterma de Dubinin-Redushkevich es un modelo que permite distinguir si el proceso de adsorción es de naturaleza física o química. La ecuación de Dubinin-Redushkevich es [52, 53]:

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (3)$$

En su forma lineal es:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4)$$

Donde  $\beta$  es una constante relacionada con la energía libre en el proceso de adsorción,  $q_m$  es la capacidad de saturación teórica y  $\varepsilon$  es el potencial de Polanyi,

## 5. Resultados

el cual es igual a  $RT \ln(1/C_e)$ , donde  $R$  es la constante de los gases,  $C_e$  es la concentración de Hg(II) presente en la solución en el equilibrio y  $T$  la temperatura absoluta del sistema [52, 53]. Graficando  $\ln q_e$  contra  $\epsilon^2$  se obtienen los valores de  $q_m$  de la ordenada al origen y  $\beta$  de la pendiente. Así mismo, la constante  $\beta$  permite inferir sobre la energía libre del sistema  $E$  sobre la adsorción. El valor de  $E$  permite obtener información sobre si el proceso de adsorción es químico (de 8 a 16 kJ mol<sup>-1</sup>) o físico (menos de 8 kJ mol<sup>-1</sup>).  $E$  puede ser calculada según la siguiente ecuación [52, 53]:

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (5)$$

Aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevich, se puede estimar que la interacción predominante en el proceso es química ya que se tiene una  $E$  de 15.43 kJ mol<sup>-1</sup> [52, 53], esto permite inferir que el sistema es estable debido a la interacción química del Hg(II) con los átomos de azufre presente en la PUF<sub>1</sub>.

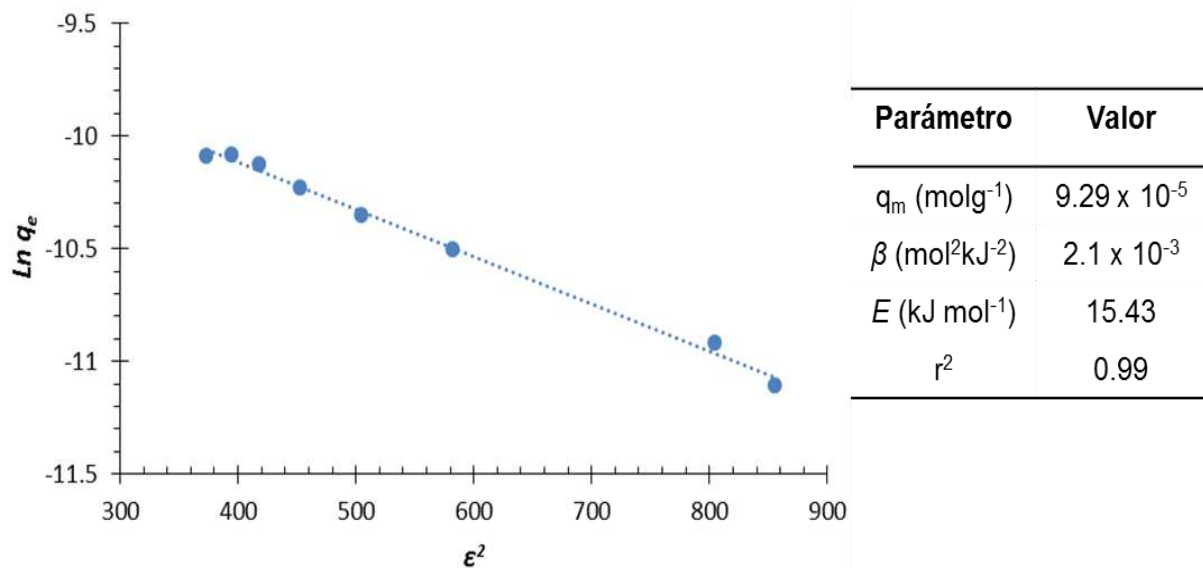


Figura 5.11: Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

### 5.6 Estudio del proceso de re-extracción de mercurio

Con respecto al proceso de re-extracción de mercurio presente en la espuma funcionalizada (posterior a la etapa de extracción), se evaluaron disoluciones con diferente composición de re-extractantes. La composición de la disolución estuvo en función de la capacidad complejante del re-extractante y de la acidez de las disoluciones. Así, a las condiciones de trabajo el mercurio podría formar complejos estables con el amoniaco ( $\log\beta_3=18.5$ ) y con la tiourea ( $\log\beta_4=26.8$ ), mientras que el uso de los diferentes ácidos débiles (ácido acético) o fuertes (ácido nítrico y sulfúrico) permitirían realizar un intercambio del Hg(II) por el protón. De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 5.12 se observa que el medio con mejor respuesta fue una mezcla  $\text{N}_2\text{HCSNH}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  con el 74 % de recuperación de metal extraído, que es el resultado de la gran capacidad complejante de la tiourea y de un medio ácido adecuado para el intercambio Hg(II)-H<sup>+</sup> en el ODP; por esta razón, dicho medio fue el utilizado en las pruebas subsecuentes.



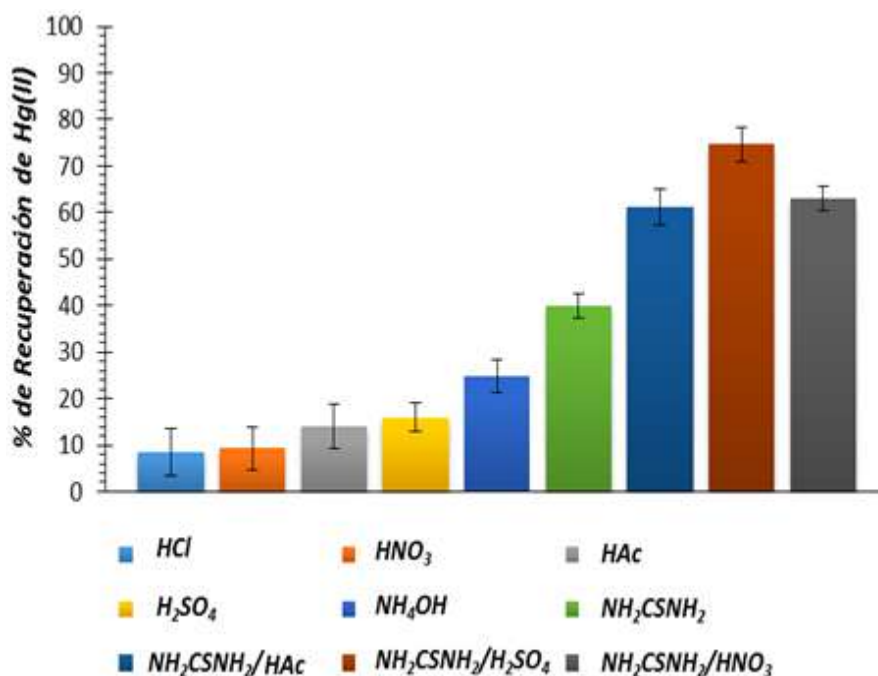


Figura 5.12: Medios utilizados en la re-extracción del Hg(II) presente en la PUF<sub>1</sub>.

### 5.6.1 Evaluación de la concentración de Tiourea en el proceso de re-extracción

Una vez determinada la composición cualitativa de la disolución re-extractante, se procedió a evaluar el efecto de la concentración de NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub> (Figura 5.13) observando que a partir de una concentración 0.5 M el porcentaje de recuperación de mercurio permanece prácticamente constante, por lo cual se tomó como concentración óptima. Es importante mencionar que todos los sistemas están en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

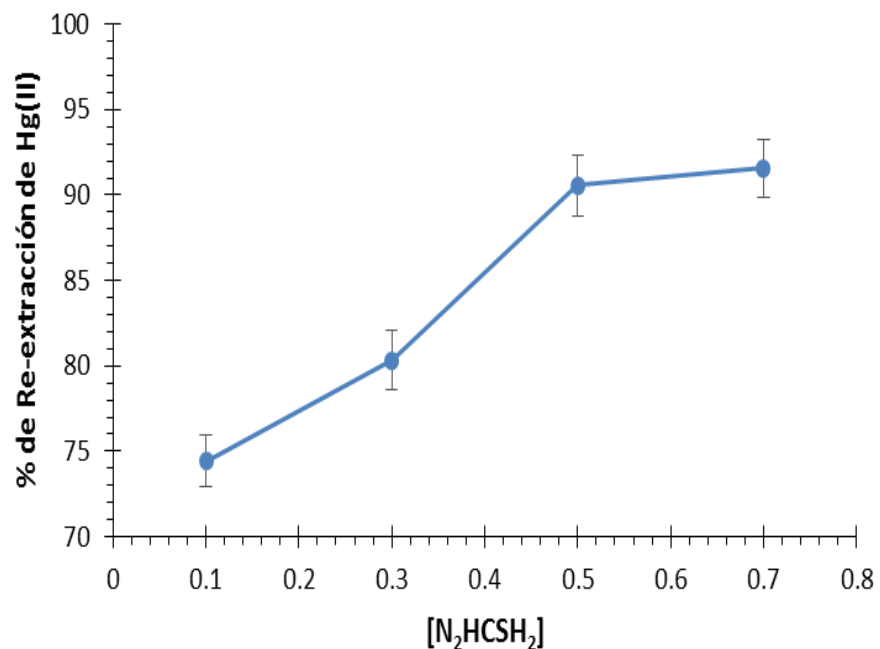


Figura 5.13: Efecto de la concentración de N<sub>2</sub>HCSH<sub>2</sub> en la recuperación de Hg(II).

### 5.6.2 Efecto del tiempo de contacto en el proceso de re-extracción

Con la finalidad de reducir el tiempo de análisis se evaluó el tiempo de contacto entre la PUF<sub>Hg</sub> y la solución de re-extractante (Figura 5.14), donde se observa que el tiempo deja de tener un efecto significativo en la recuperación del metal después de 20 minutos, tiempo seleccionado como el mejor para este proceso.

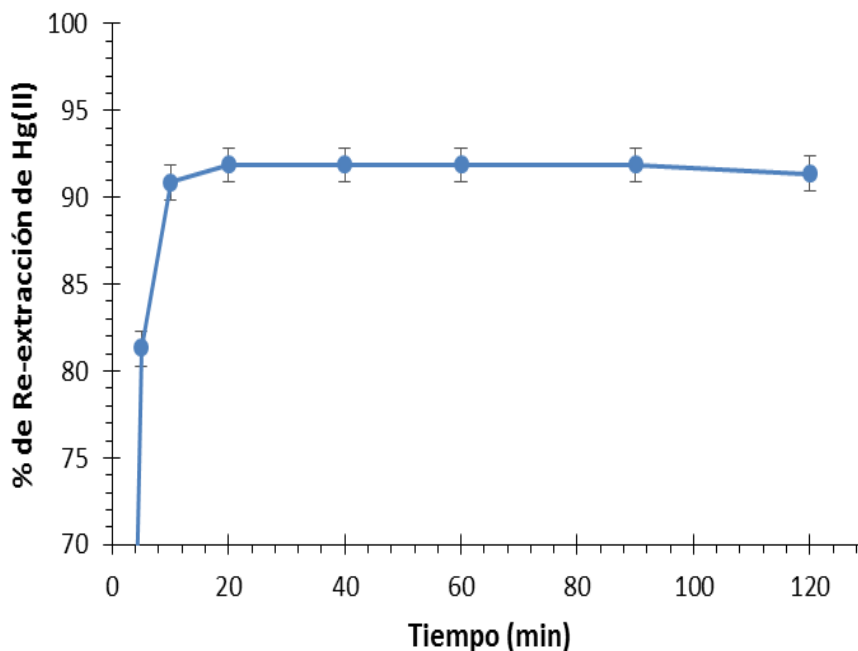


Figura 5.14: Efecto del tiempo en el proceso de re-extracción de Hg(II).

### 5.7 Selectividad de la PUF<sub>1</sub> a Hg(II)

Con la finalidad de evaluar el efecto que tiene la presencia de iones metálicos tales como Ag(I), Cu(II) y Sn(II) en la extracción de Hg(II), se evaluó la extracción individual de estos metales con las condiciones óptimas para la extracción de Hg(II), (50 min de contacto, 30 mg de PUF<sub>1</sub>, 920 rpm), los resultados se muestran en la Figura 5.15, mostrando que el Hg(II) bajo las condiciones de análisis es más afín al material que los otros iones metálicos.

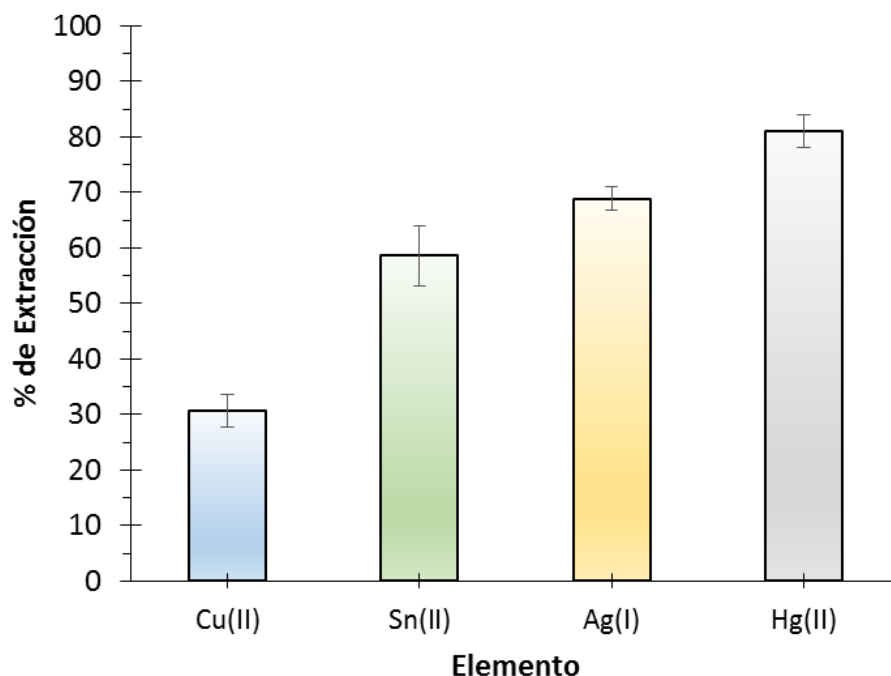


Figura 5.15: Extracción de Cu(II), Sn(II), Ag(I), y Hg(II) en sistemas controlados.

Posteriormente se evaluaron las mezclas binarias, con diferentes relaciones molares Hg(II):metal, en la Figura 5.16 se observa que a partir de los resultados es posible afirmar que sólo Ag(I) y Sn(II) afectan la extracción de mercurio, mientras que el Cu(II) no tiene una influencia significativa en el proceso. En el caso de Sn(II) la afectación es negativa al disminuir el porcentaje de extracción hasta en un 20%, lo cual puede atribuirse a una competencia por los sitios activos presentes en la PUF<sub>1</sub>. En el caso de Ag(I) su afectación es positiva para las relaciones Hg-Ag 1:1 y 1:2, aumentando el porcentaje de extracción en un 10 % aproximadamente; esto se atribuye a una posible interacción metalofílica entre Ag(I) y Hg(II) la cual es de las pocas interacciones estables de esta naturaleza para Hg(II) [54, 55].

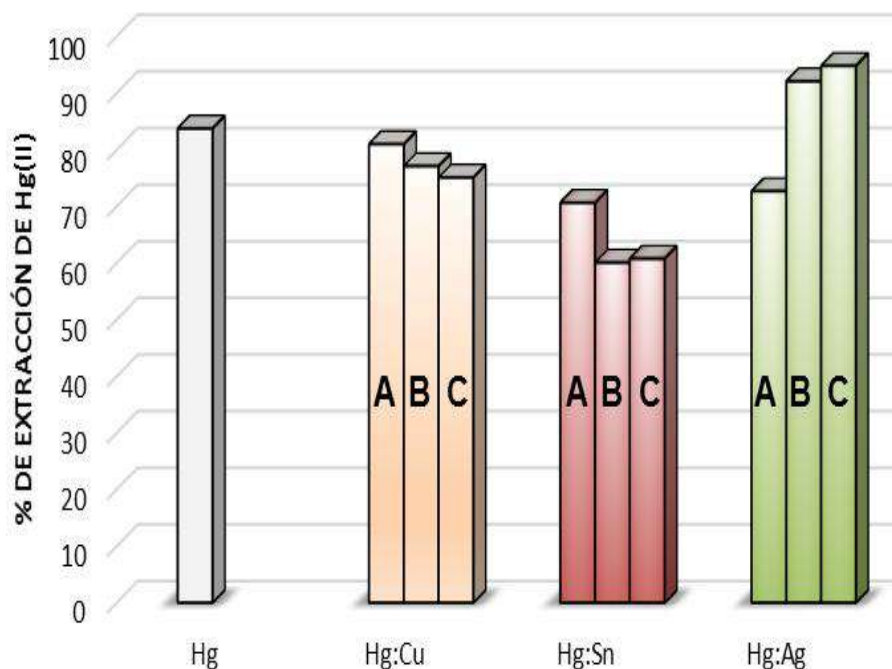


Figura 5.16: Efecto de la presencia de Ag(I), Cu(II) y Sn(II) en el proceso de extracción de Hg(II). Relaciones mol a mol Hg(II):metal, A 2:1, B 1:1 y C 1:2.

### 5.8 Extracción de Hg(II) en residuos de amalgamas dentales

La muestra sólida de residuos de amalgamas dentales analizada tuvo la siguiente composición en cuanto a iones metálicos (% m/m): Hg 48.5%, Ag 20.9%, Cu 14.2% y Sn 16.4%. En disolución, la concentración de los metales fue Hg(II) 10, Ag(I) 4.08, Sn(II) 3.03 y Cu(II) 2.50. (mg L<sup>-1</sup>). Respecto a aplicación de la PUF<sub>1</sub> en la extracción de Hg(II) de esta muestra, se observó que a pesar de la presencia de otros iones el porcentaje de extracción es estadísticamente equivalente al 95% de confianza, en sistemas controlados (sistemas que contienen sólo Hg(II)) y sistemas reales, según se muestra en la Figura 5.17. Esto es atribuido a que la interacción Hg(II)/Ag(I) favorece la extracción de Hg(II) compensando así el efecto

negativo que causa la presencia de Sn(II), cuya concentración es menor a la concentración de Hg(II) en la muestra.

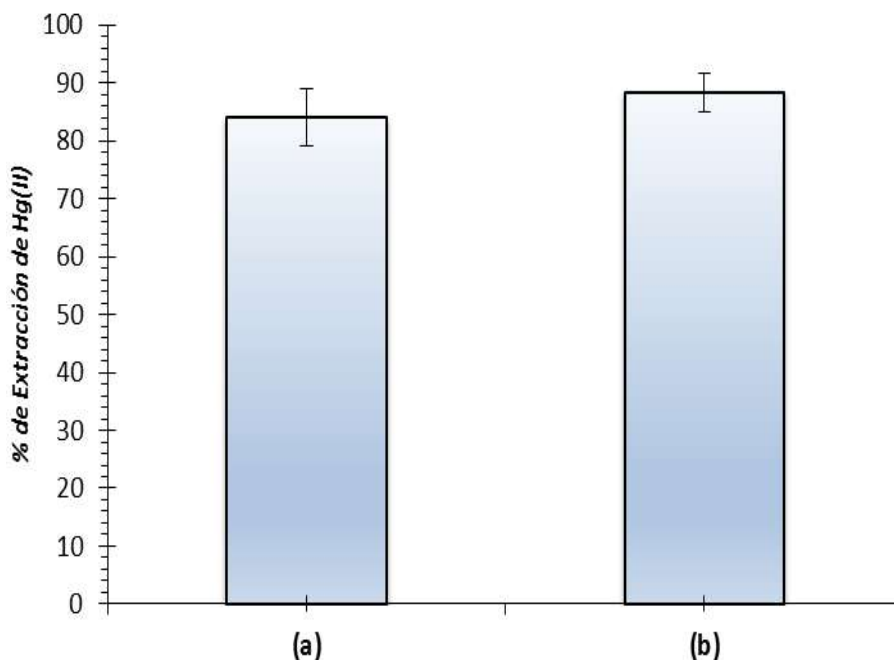


Figura 5.17: Extracción de Hg(II) en sistemas controlados (a) y en muestra real (b).

### 5.9 Ensayo de lixiviación de Hg(II) por agitación

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de lixiviación de Hg(II) por agitación donde se observa que tanto a relaciones masa/volumen de 2 y 10 L/Kg, la cantidad de mercurio lixiviado es menor a lo reportado como límite según la comunidad europea para su almacenamiento en vertederos de materiales inertes [56]. Razón por la cual la PUF<sub>1</sub> podría ser empleada como un material de confinamiento para Hg(II).

Tabla 5.2: Concentración de mercurio lixiviado por el ensayo de agitación

$A_{Hg}$ (mg/Kg)	L/M <sub>D</sub> (L/Kg)	$A_{Hg}$ (mg/Kg) Limite [58]
$2.62 \times 10^{-3}$	2	$3 \times 10^{-3}$
$7.54 \times 10^{-3}$	10	$10 \times 10^{-3}$

### 5.10 Evaluación de la estabilidad de la PUF<sub>Hg</sub> mediante extracciones sucesivas

Mediante el esquema de extracciones sucesivas se pudo establecer la cantidad de mercurio lixiviado luego de la adición de un determinado agente extractante. Así, en la Figura 5.18 se observa que en la etapa 1 del proceso, el mercurio lixiviado es cercano al 0%, y que aún bajo condiciones fuertemente oxidantes y en presencia de agentes complejantes sólo es posible re-extraer un 42% del mercurio retenido en la PUF<sub>1</sub> (Etapas 1, 2, 3 y 4). Así, el restante 58% del Hg(II) fuertemente unido o remanente en el material requiere de condiciones extremas (temperaturas altas en presencia de ácidos fuertes) (Etapas 5) para su completa remoción. Así mismo, en la Figura 5.19 se observa que concuerdan los resultados de ambos métodos de extracción sucesiva considerando que en el proceso de Biester y col. (Figura ) la quinta etapa involucra al mercurio en forma de sulfuros y/o residual, es decir equivale a las etapas 5 y 6 del proceso de Miller y col., donde adicionalmente es posible re-extraer un 50% del mercurio retenido en la PUF<sub>1</sub> (Etapas 1,2,3,4,5) mientras, el restante 50% del Hg(II) es remanente en el material.

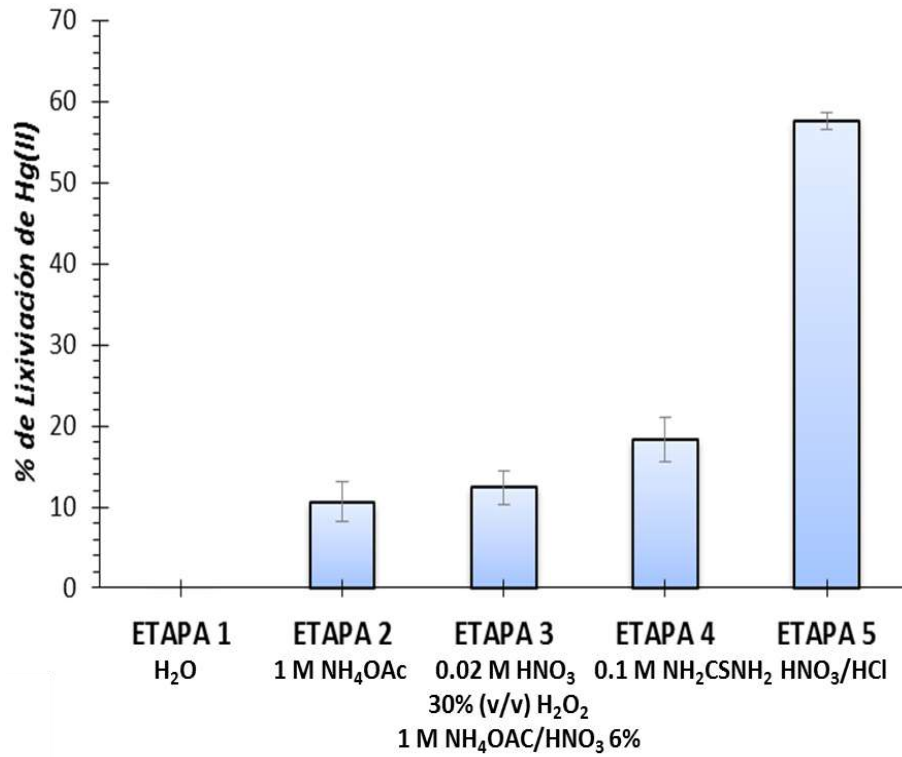


Figura 5.18: Lixiviación del Hg(II) presente en la PUF<sub>1</sub>, método de Biester y col.

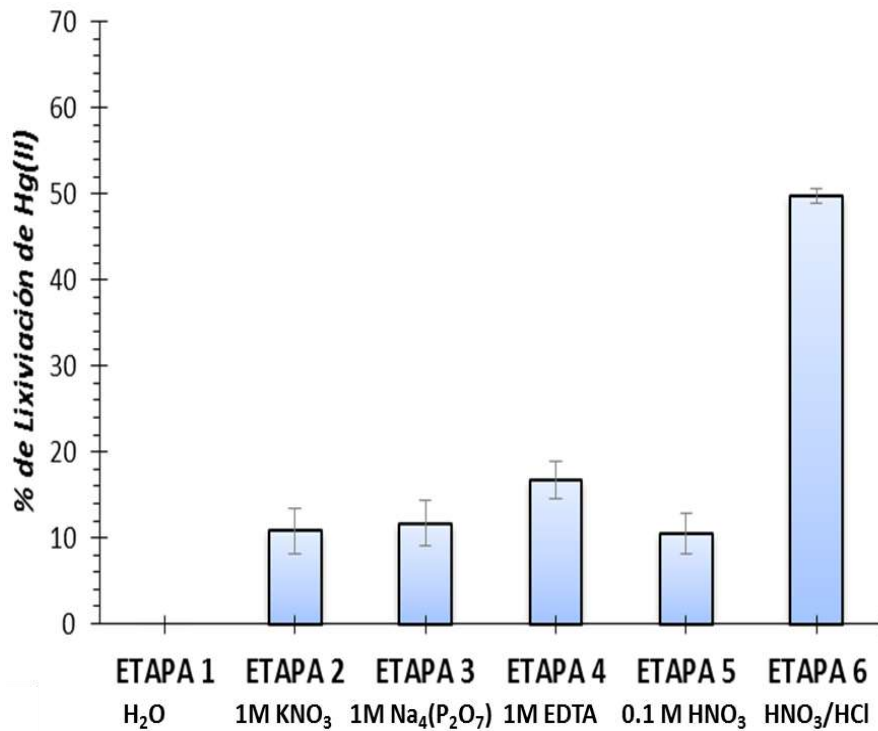
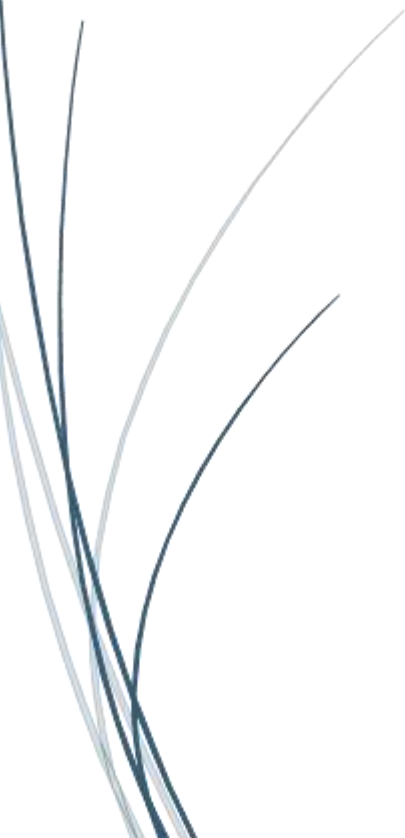


Figura 5.19: Lixiviación del Hg(II) presente en la PUF<sub>1</sub>, método de Miller y col.





## *6. Conclusiones*



## 6. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos y discutidos en el presente trabajo es posible afirmar que se puede realizar la funcionalización de la espuma de poliuretano por la adición ODP. El material resultante, ha mostrado cambios en su estructura física y química, así como ser de utilidad en la extracción de iones metálicos presentes en soluciones acuosas con el siguiente orden de selectividad  $\text{Hg(II)} > \text{Ag(I)} > \text{Sn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$ .

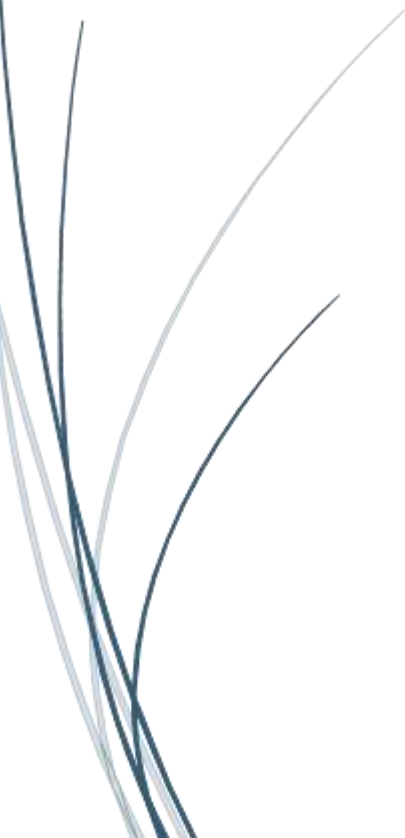
Luego de enfocar los esfuerzos hacia  $\text{Hg(II)}$  se determinaron los mejores parámetros de funcionalización y experimentación que permitieron una remoción del 86% del ion metálico en 50 min de proceso: El modelo de Dubinin-Redushkevich muestran que el proceso de adsorción es de naturaleza química.

Los resultados de la estabilidad indican que la espuma de poliuretano funcionalizada con ODP puede ser utilizada no sólo como un material útil para la remoción de  $\text{Hg(II)}$  sino también como un material de confinamiento para dicho metal cuando es removido de sistemas acuosos.

Finalmente, en la remoción de mercurio de desechos de amalgamas dentales, se encontró que si bien la presencia de estaño podría disminuir la extracción de mercurio, la interacción metalofílica de la plata presente con el mercurio promueve la extracción de éste último.



## *7. Referencias*



- [1] Valcárcel Cases, M. Gómez Hens, A. (1988). Técnicas analíticas de separación. Barcelona: Reverté
- [2] Vidal, L., Reikkola, M. L., Canals, A, Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review. *Anal. Chim. Acta* 715 (2012), 19-41
- [3] Iler, R.K. (1979). *The Chemistry of Silica*. New York: Wiley Interscience.
- [4] Kisely, A.V., Lygin, V.I. (1975). *Infrared Spectra of Surface Compounds*. New York: Wiley.
- [5] Carrot, P. J. M., Carrot, M. R. Lignin-from natural adsorbent to active carbon: a review. *Bioresource technology* 98 (2007) 2301-2312.
- [6] Kennedy, L. J., Vijaya, J. J., Sekaran, G. Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation. *Industrial and engineering chemistry research*, 43 (2004), 1832-1838.
- [7] Seymour, R., Carracher, Ch. Jr. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Barcelona. Editorial Reverté.
- [8] Ballesteros, M. N. S. (2005) *Tecnología de proceso y transformación de materiales*, Ediciones UPC, Barcelona.
- [9] Sánchez, A. (1994). *Caracterización fisicoquímica de polímeros*. D.F. Limusa.
- [10] Zagorodni, A. A. (2006). *Ion exchange materials: properties and applications*. Elsevier
- [11] Forrest, M. J. (1999). *Chemical Characterisation of Polyurethanes*. Reino Unido. Rapra Technology Limited.
- [12] Fournier, D., Prez, F.D. "Click" Chemistry as a Promising Tool for Side-Chain Functionalization of Polyurethanes, *Macromol.* 41 (2008) 4622-4630.
- [13] Król, P., Król, B., Kozakiewicz, J., Zapotoczny, S., Kozdra, S., and Pilich-Pietra, B. Composites prepared from polyurethanes modified with silicone-acrylic nanopowders. *Progress in Organic Coatings* (2010) 72-79.
- [14] Lemos, V. A., Santos M.S., Santos E.S., Santos M.J.S., dos Santos W.N.L., Souza A.S., de Jesus D.S., das Virgens C.F., Carvalho M.S., Oleszczuk N., Vale M.G.R., Welz B., Ferreira S.L.C., Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration—A review, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 4-12.

- [15] Azeem S.M.A., Arafa W.A.A., El-Shahat M.F., Synthesis and application of alizarin complexone functionalized polyurethane foam: Preconcentration/separation of metal ions from tap water and human urine, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 286-294.
- [16] Braun, T., Trends in using resilient polyurethane foams as sorbents in analytical chemistry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 314 (1983) 654-656.
- [17] El-Shahawi, M. S., Bashammakh, A. S., Al-Sibaai, A. A., Orief, M. I., and Al-Shareef, F. M., Solid phase preconcentration and determination of trace concentrations of total gold (I) and/or (III) in sea and wastewater by ion pairing impregnated polyurethane foam packed column prior flame atomic absorption spectrometry. *International Journal of Mineral Processing*, 100 (2011) 110-115.
- [18] Moosa, S., Mafazzal, M., Sorption of trace of silver ions onto polyurethane foam from acidic solution. *Talanta*, 54 (2001) 277-281.
- [19] Burham, M., Abdel, S.M., El-Shahat, M.F., Separation and determination of trace amounts of zinc, lead, cadmium and mercury in tap and Qaroun lake water using polyurethane foam functionalized with 4-hydroxytoluene and 4-hydroxyacetophenone. *Anal. Chim. Acta*, 579 (2006) 193-201.
- [20] El-Shahat, M.F., Moawed, E.A., Burham, N., Preparation, characterization and applications of novel iminodiacetic polyurethane foam (IDA-PUF) for determination and removal of some alkali metal ions from water. *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 629-633.
- [21] Bautista, M.S. Tesis inédita de licenciatura: Extracción de metales del grupo 11 mediante espuma de poliuretano funcionalizada, UAEH, 2013.
- [22] Mancera, J., Álvarez, R. Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces. *Acta Biológica de Colombia* (2006) 3-23.
- [23] Madrakian T., Zolfigol M.A., Solgi M., Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 468-472.
- [24] Gavilán-García I.C., Fernández-Villagomez G., Gavilán-García A., Alcántara-Concepcion V., Alternatives of management and disposal for mercury thermometers at the end of their life from Mexican health care institutions, *J. Clean. Prod.* 86 (2015) 118-124.

- [25] Chipasa, K. B. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste management*, 23 (2003), 135-143.
- [26] Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K., Munthe J., Kindbom K., Wilson S., Steenhuisen F., Maxson P., Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 2487-2499
- [27] Barthel, J., & Edwards, S. Chemical stabilization of heavy metals. *Metals Treatment Technologies MT2*, 3 (2004) 151-162.
- [28] Crannell, B. S., Eighmy, T. T., Krzanowski, J. E., Eusden, J. D., Shaw, E. L., & Francis, C. A. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste management*, 20(2000), 135-148.
- [29] Delgadillo-López, A. E., González-Ramírez, C. A., Prieto-García, F., Villagómez-Ibarra, J. R., & Acevedo-Sandoval, O. Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical and subtropical agroecosystems*, 14(2011), 597-612.
- [30] Gomes, P. C., Fontes, M. P., da Silva, A. G., de S Mendonça, E., & Netto, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65 (2001), 1115-1121.
- [31] LaGrega, M., Buckingham, P., Evans, J. (1996). *Gestión de residuos tóxicos, tratamiento, eliminación y recuperación de suelos*. McGrawHill.
- [32] Carpena, R. O., Bernal, M. P. Claves de la fitorremediación: fitotecnologías para la recuperación de suelos. *Ecosistemas*. 16 (2007) 1-3.
- [33] Park, C. K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 30(2000), 429-435.
- [34] Benavides, Livia., Guía para el diseño de rellenos de seguridad en América Latina. CEPIS, Textos Completos. 2004 <http://www.cepis.org.pe/eswww/fulltext/gtz/grespel/guiadisr/.html> (consultado en febrero del 2017)
- [35] Manahan, S., *Hazardous waste chemistry, toxicology and treatment*, Lewis Publishers, 1990.
- [36] Garip, F., & Özdag, H. (1998). The adsorption of potassium ethyl xanthate on pyrite and effect of Na<sub>2</sub>S on the concentration of xanthate ion in the potassium

ethyl xanthate solution . International Journal of Mineral Processing, págs. 129-137.

[37] Patel, V.K., Mishra, A.K., Vishwakarma, N. K., Biswas, Ray, C. S., B., (S)-2-(Ethyl propionate)-(O-ethyl xanthate) and (S)-2-(Ethyl isobutyrate)-(O-ethyl xanthate)-mediated RAFT polymerization of N-vinylpyrrolidone. Poly. Bull., 65(2010), 97-110.

[38] López F. A., Alguacil F. J., Rodríguez O., Sierra M. J., Millán R., Mercury leaching from hazardous industrial wastes stabilized by sulfur polymer encapsulation, Waste Management, (2015) 301-306.

[39] Biester H., Scholz C., Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions, Environmental Science and Technology, 1997, pp. 233-239.

[40] Miller W. P., McFee W. W., Distribution of cadmium, zinc, copper and lead in soils of industrialized northwestern Indiana, Journal of Environmental Quality, 1983, pp. 29-33.

[41] Cordeiro, T., Hidalgo, P., Gutz, I., & Pedrotti, J. Flow injection analysis of ethyl xanthate by gas diffusion and UV detection as CS<sub>2</sub> for process monitoring of sulfide ore flotation. Talanta, (2010) 790-795.

[42] Xing-hua, C., Yue-hue, H. H., & Xue-feng, C. Degradation of ethyl xanthate in flotation residues by hydrogen peroxide. Journal Central South University, (2015) 495-501.

[43] Chakrabarty, T. Liquid-liquid extraction of arsenic(III), antimony(III) and bismuth(III) with potassium ethyl xanthate. Fresenius'zeitschrift für analytische Chemie, (1968) 152-159.

[44] Nakamoto, K. (2009). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B. John Wiley & Sons.

[45] Smith, E., & Dent, D. (2005). Modern Raman Spectroscopy: A practical Approach. John Wiley & Sons.

[46] Santos, O.S.H., da Silva, M.C., Silva, V.R., Mussel, W.N., Yoshida, M.I., Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water, J. Hazard. Mater. 324 (2017) 406-413.

[47] Saha, M.C., Kabir, Md.E., Jeelani, S., Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles, Mater. Sci. Eng., A, 479 (2008) 213-222.

- [48] Mahfuz, H., Rangari, V.K., Islam, M.S., Jeelani, S., Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams, *Composites Part A*, 35 (2004) 453-460.
- [49] Reddy P. C., Rangamannar B., Comparative substoichiometric extraction and quantification of mercury in geological water samples with potassium salts of ethyl, propyl, butyl, pentyl and benzyl xanthates, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 213 (1996) 9-19.
- [50] Denizli A., Kesenci K., Arica Y., Pişkin E., Dithiocarbamate-incorporated monosize polystyrene microspheres for selective removal of mercury ions, *React. Funct. Polym.* 44 (2000) 235-243.
- [51] KTH Royal Institute of Technology in Stockholm, MEDUSA, <https://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254> , 2016 (consultado en mayo del 2017)
- [52] Kumar R., Barakat M.A., Daza Y.A., Wooscock H.L., Kuhn J.N., EDTA functionalized silica for removal of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 408 (2013) 200-205.
- [53] Çabuk A., Akar T., Tunalı S., Tabak Ö., Biosorption characteristics of *Bacillus* sp. ATS-2 immobilized in silica gel for removal of Pb(II), *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 317-323.
- [54] Hupf E., Lork E., Mebs S., Beckmann J., 6-Diphenylphosphinoacenaphth-5-yl-mercurials as Ligands for d10 Metals. Observation of Closed-Shell Interactions of the Type  $Hg(II)\bullet\bullet\bullet M$ ;  $M = Hg(II), Ag(I), Au(I)$ , *Inorg. Chem.* 54 (2015) 1847-1859.
- [55] Patel U., Sharma S, Singh H.B., Dey S., Jain V.K., Wolmershäuser G., Butcher R. J., Intermetallic Bonds in Metallophilic Mercuriazametallamacrocycles of Synthetic Design, *Organometallics* 29 (2010) 4265-4275.
- [56] 2003/33/CE, Criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos.
- [57] Vinhal, J. O., Lima, C. F., & Cassella, R. J. (2016). Polyurethane foam loaded with sodium dodecylsulfate for the extraction of 'quat' pesticides from aqueous medium: Optimization of loading conditions. *Ecotoxicology and environmental safety*, 131, 72-78.