



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Maestría en Ciencias de los Materiales**

**“Polielectrolitos polibásicos y poliácidos con
aplicaciones en intercambio iónico”**

TESIS

**Que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias de los Materiales**

PRESENTA

L.Q. MARI CARMEN REYES ANGELES

DIRECTORA

Dra. Ana María Herrera González

CO-DIRECTOR

Dr. Jesús García Serrano



Mineral de la Reforma, Hgo., Enero 2020



Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de enero de 2020

Número de control: ICBI-D/008/2020
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado a la C. Mari Carmen Reyes Angeles, alumna de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 243686, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Polielectrolitos polibásicos y poliácidos con aplicaciones en intercambio iónico." en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Jesús García Serrano
SECRETARIO	Dr. Azdrubal lobo Guerrero Serrano
VOCAL	Dra. Ana María Herrera González
SUPLENTE	Dra. Marissa Vargas Ramírez

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI

OAAS/IBO



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

ÍNDICE

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	9
RESUMEN	13
INTRODUCCIÓN	15
JUSTIFICACIÓN	17
OBJETIVOS	18
CAPÍTULO 1. SÍNTESIS DE POLIELECTROLITOS CON APLICACIONES EN INTERCAMBIO IÓNICO	19
1.1 Marco teórico	19
1.1.1 Polielectrolitos	19
1.1.2 Polielectrolitos con grupos ácidos	21
1.1.3 Polielectrolitos con grupos básicos	23
1.1.4 Polianfolitos	24
1.2 Desarrollo experimental	25
1.2.1 Obtención del homopolímero ácido poli(AAMPS)	28
1.2.2 Obtención del homopolímero poli(2-vinilpiridina); poli(2-VP)	28
1.2.3 Obtención del homopolímero poli(4-vinilpiridina); poli(4-VP)	29
1.2.4 Obtención del copolímero poli(2-VP-co- AAMPS)	29
1.2.5 Obtención del copolímero poli(4-VP-co- AAMPS)	30
1.2.6 Pruebas de solubilidad	30
1.2.7 Análisis termogravimétrico TGA	30
1.2.8 Cálculo de peso molecular por RMN-¹H	31
1.3 Resultados y discusión	31
Caracterización de los monómeros	32

1.3.1	FT-IR del monómero ácido (2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico) (AAMPS)	32
1.3.2	FT-IR de los monómeros 2-vinilpiridina (2-VP) y 4-vinilpiridina (4-VP).....	33
	Caracterización del poli(AAMPS).....	34
1.3.3	FT-IR del poli(AAMPS)	34
1.3.4	RMN- ¹ H del poli(AAMPS).....	35
1.3.5	Cálculo del peso molecular del poli(AAMPS).....	37
	Caracterización del poli(2-VP).....	38
1.3.6	FT-IR del poli(2-VP).....	38
1.3.7	RMN- ¹ H del poli(2-VP).....	39
	Caracterización del poli(4-VP).....	40
1.3.8	FT-IR del poli(4-VP).....	40
1.3.9	RMN- ¹ H del poli(4-VP).....	41
	Caracterización del copolímero poli(2-VP-co-AAPMS).....	43
1.3.10	FT-IR del poli(2-VP-co-AAPMS).....	43
1.3.11	RMN- ¹ H del poli(2-VP-co-AAPMS)	44
	Caracterización del copolímero poli(4-VP-co-AAMPS).....	45
1.3.12	FT-IR del poli(4-VP-co-AAPMS).....	45
1.3.13	RMN- ¹ H del poli(4-VP-co-AAPMS)	46
	Análisis termogravimétrico TGA	47
1.4	Conclusiones.....	49
	CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	
	DE Ag	50
2.1	Marco teórico.....	50

2.1.1	Nanociencia y nanotecnología.....	50
2.1.2	Nanoestructuras metálicas	50
2.2	Antecedentes.....	54
2.2.1	Estabilización de nanopartículas con polielectrolitos.....	54
2.3	Desarrollo experimental	56
2.3.1	Síntesis de nanopartículas de Ag estabilizadas con polielectrolitos.....	56
2.4	Resultados y discusión	57
2.4.1	Formación de nanopartículas de Ag utilizando polielectrolitos con grupos ácido sulfónico y piridilo.	57
2.5	Conclusiones.....	61
CAPÍTULO 3. REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES UTILIZANDO POLIELECTROLITOS CON GRUPOS PIRIDILO		
62		
3.1	Marco teórico.....	62
3.1.1	Definición de agua residual.....	62
3.1.2	Efluentes de la industria textil	64
3.1.3	Constitución química de los colorantes	67
3.2	Antecedentes.....	68
3.2.1	Polielectrolitos como materiales adsorbentes	68
3.3	Desarrollo experimental	72
3.3.1	Obtención del carbón físico	72
3.3.2	Preparación de materiales compuestos	73
3.4	Caracterización de los materiales compuestos.....	73
3.4.1	Densidad aparente.....	73
3.4.2	Punto de carga cero pH_{pzc}	73

3.4.3	Análisis FT-IR	74
3.4.4	Análisis termogravimétrico TGA	74
3.4.5	Determinación del área superficial S_{BET} de carbón activado	74
3.5	Selección de colorantes textiles	75
3.5.1	Curvas de calibración de colorantes.....	76
3.5.2	Adsorción estática de colorantes.....	77
3.5.3	Construcción de Isotermas de adsorción.....	78
3.5.4	Adsorción de colorantes en agua residual.....	79
3.6	Resultados y discusión	80
	Caracterización de los materiales adsorbentes	80
3.6.1	Densidad aparente	80
3.6.2	Punto de carga cero pH_{pzc}	80
3.6.3	Análisis FT-IR	81
3.6.4	Análisis termogravimétrico.....	83
3.6.5	Determinación del área superficial S_{BET}	84
	Aplicación de los materiales como adsorbentes de colorantes textiles....	85
3.6.6	Adsorción estática de colorantes.....	85
3.6.7	Construcción de isotermas de adsorción.....	87
3.6.8	Adsorción de colorantes en agua residual.....	89
3.7	Conclusiones.....	93
ANEXO 1	94
REFERENCIAS.....		98

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 1.1 Estructuras de los polímeros: a) ácido poli(<i>p</i> -AAFA) y b) ácido poli(<i>o</i> -AAFA).....	23
Figura 1.2 Obtención de los polielectrolitos ácidos, básicos y polianfolitos.....	27
Figura 1.3 Espectro FT-IR del monómero (AAMPS).	32
Figura 1. 4 Espectros FT-IR de los monómeros 2-VP y 4-VP	34
Figura 1.5 Espectro FT-IR del polímero poli(AAMPS).....	35
Figura 1.6 Espectro RMN- ¹ H del poli(AAMPS) a 400 MHz en D ₂ O.....	36
Figura 1.7 Mecanismo de polimerización vía radicales libres.....	37
Figura 1.8 Comparación de los espectros FT-IR del monómero 2-VP y el polímero poli(2-VP).....	38
Figura 1.9 Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del poli(2-VP) en DMSO-d ₆	39
Figura 1.10 Comparación de espectros FT-IR del monómero 4-VP y polímero poli(4-VP).....	41
Figura 1.11 Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del poli(4-VP) en DMSO-d ₆	42
Figura 1.12 Espectro FT-IR del copolímero poli(2-VP-co-AAPMS).....	43
Figura 1.13 Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del poli(2-VP-co-AAMPS) en D ₂ O..	44
Figura 1.14 Espectro FT-IR del copolímero poli(4-VP-co-AAPMS).....	46
Figura 1.15 Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del poli(4-VP-co-AAMPS) en D ₂ O..	47
Figura 1.16 Termogramas de los polielectrolitos con grupos sulfónico y piridilo sintetizados.....	48
Figura 2. 1 Clasificación de nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica.	51
Figura 2.2 Estabilización de nanopartículas: A) Estabilización electrostática y B) Estabilización estérica.	52

Figura 2.3 Polielectrolitos para la síntesis de nanopartículas metálicas.....	55
Figura 2.4 Espectros UV-Vis de la evolución temporal de las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag en relación 1:3, polielectrolito:AgNO ₃ estabilizadas con los polielectrolitos: a) poli(AAMPS), b) poli(AAMPS-co-2VP) y c) poli(AAMPS-co-4VP).	59
Figura 2. 5 Imágenes de TEM de Ag-NPs formadas por el ácido poli(AAMPS) en proporción 1:3 polielectrolito: AgNO ₃	60
Figura 3.1 La conjugación en la estructura de una cianina.	67
Figura 3.2 Polianfolito obtenido por copolimerización.	69
Figura 3.3 Comparación de los espectros FT-IR de CarTunF, poli(2-VP) y el compuesto CarTunF-2VP.	82
Figura 3.4 Comparación de los espectros FT-IR de CarTunF, poli(4-VP) y el compuesto CarTunF-4VP.	82
Figura 3.5 Termogramas de carbón CarTunF, poli(2-VP) y el material compuesto CarTunF-2VP.....	83
Figura 3.6 Termogramas del carbón CarTunF, poli(4-VP) y el material compuesto CarTunF-4VP.....	84
Figura 3.7 Porcentajes de adsorción de las soluciones de colorantes textiles con concentración inicial de 300 mg/dm ³ : a) con el material compuesto y b) con polielectrolitos.....	86
Figura 3.8 Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) DB80, b) DT86 y c) DO26.	89
Figura 3.9 Mejoramiento en la calidad de aguas residuales respecto a: a) DQO, b) color, c) conductividad y d) pH.	92

Figura A. 1 Espectro de RMN- ¹ H del iniciador dihidrocloruro de 2,2'-azobis (2-metil-propionamida) en CDCl ₃	94
Figura A. 2 Espectro de RMN- ¹ H del monómero ácido 2-acrilamido-2-metil - 1-propanosulfónico en CDCl ₃	95
Figura A. 3 Espectro de RMN- ¹ H del monómero 2-VP en DMSO-d ₆	96
Figura A. 4 Espectro de RMN- ¹ H del monómero 4-VP en DMSO-d ₆	97
Tabla 3.1 Características y curvas de calibración de colorantes.....	76
Tabla 3.2 Densidad aparente de materiales adsorbentes.	80
Tabla 3.3 Punto de carga cero pH _{pzc} de los materiales adsorbentes.	81
Tabla 3.4 Parámetros texturales de los materiales adsorbentes.....	85
Tabla 3.5 Parámetros de Langmuir para poli(2-VP), poli(4-VP), CarTunF-2VP y CarTunF-4VP.	88
Tabla 3.6 Características del agua residual antes y después el proceso de adsorción.....	90

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

°C	Grados Celsius
0 D	0 dimensiones
1 D	1 dimensión
2D	2 dimensiones
2-VP	2-vinilpiridina
3 D	3 dimensiones
4-VP	4-vinilpiridina
AAMPS	Ácido (2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico)
AgNO₃	Nitrato de plata
Ag-NPs	Nanopartículas de Plata
AIMP	Dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-metil-propionamida)
ATR	Reflectancia totalmente atenuada
Au-NPs	Nanopartículas de Oro
CarTunF	Carbón de cáscara de tuna físico
CarTunF-2VP	Carbón de cáscara de tuna-2-vinilpiridina
CarTunF-4V	Carbón de cáscara de tuna-4-vinilpiridina
CarZN400	Carbón de zapote negro carbonizado a 400°C
CDCl₃	Cloroformo deuterado
cm⁻¹	Número de onda
cm³	Centímetro cúbico
D₂O	Óxido de deuterio
DB80	Azul directo 80
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DMF	Dimetilformamida

DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DO26	Naranja directo
DQO	Demanda química de oxígeno
DT86	Turquesa directo 86
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
g	Gramos
h	Hora
HAuCl₄·3H₂O	Ácido tetracloroaúrico tri-hidratado
HCl	Ácido clorhídrico
Hg	Mercurio
HR	Humedad relativa
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K	Kelvin
M	Molaridad
m²	Metro cuadrado
MAA	ácido metacrílico
mg	Miligramos
MHz	Megahertz
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimol
M_n	Peso molecular en número
N	Normalidad

N₂	Nitrógeno molecular
NaBH₄	Borohidruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetros
P(MAA-co-AAMPS)	Poli (ácido metacrílico-co-ácido-2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico)
PASS	ácido poli(estirenosulfónico)
PAVS	ácido poli(vinilsulfónico)
PEC	Complejos de polielectrolitos
pH	Potencial de hidrógeno
pH_{pzc}	Punto de carga cero
poli(2-VP)	Poli(2-vinilpiridina)
poli(2VP-co-AAMPS)	poli(2-vinilpiridina-co-ácido-2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico)
poli(4-VP)	Poli(4-vinilpiridina)
poli(4VP-co-AAMPS)	poli(4-vinilpiridina-co-ácido-2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico)
poli(AAMPS)	Ácido poli(2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico)
poli(o-AAFA)	Ácido poli(o-acrilamidofenilarsénico)
poli(p-AAFA)	Ácido poli(p-acrilamidofenilarsénico)
ppm	Partes por millón
RMN-¹H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
S_{BET}	Área superficial BET
SPR	Resonancia del plasmón superficial
TEGDMA	Trietilenglicoldimetacrilato
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico

u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Ultravioleta visible
VPA	Ácido vinilfosfónico
WWB	Agua residual B
WWF	Agua residual F
δ	Desplazamiento químico
δ	Movimiento de deformación
v	Movimiento de elongación

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de polielectrolitos polibásicos, poliácidos y polianfolitos. Los polianfolitos y el polielectrolito ácido se aplicaron en la formación y estabilización de nanopartículas de plata (Ag-NPs), mientras que los polielectrolitos polibásicos se utilizaron para la adsorción de colorantes. Finalmente se obtuvo un material compuesto a base de carbón de cáscara de tuna y los polielectrolitos polibásicos.

En el capítulo uno se reporta la síntesis de los polielectrolitos poli(AAMPS), poli(2-VP) y poli(4-VP) así como los copolímeros poli(2VP-co-AAMPS) y poli(4VP-co-AAMPS). La estructura de cada uno de los polielectrolitos se elucidó por medio de las técnicas espectroscópicas de FT-IR y RMN de ^1H , las propiedades térmicas se evaluaron utilizando TGA. El peso molecular de los polielectrolitos se determinó mediante RMN- ^1H , analizando las señales que corresponden a los grupos terminales del iniciador que se encuentran presentes en la estructura del polielectrolito.

En el capítulo dos se estudió la capacidad de los polielectrolitos solubles en agua poli(AAMPS), poli(2VP-co-AAMPS) y poli(4VP-co-AAMPS) para formar y estabilizar Ag-NPs. La síntesis de Ag-NPs se realizó mediante el método coloidal utilizando agua como disolvente, a temperatura ambiente y sin agentes reductores ya que los polielectrolitos mostraron tener capacidades reductoras. La formación y estabilización de las nanopartículas se estudió mediante las técnicas de UV-Vis y TEM. Los resultados obtenidos indican que los polielectrolitos en solución acuosa son capaces de actuar como agentes reductores de iones Ag^+ y a su vez actúan como estabilizadores formando soluciones coloidales estables por varios meses. Las bandas asociadas a la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de Ag se encontraron en el rango de 429 a 437 nm.

Finalmente, en el capítulo tres se evaluaron las capacidades adsortivas del carbón físico de cáscara de tuna, los homopolímeros poli(2-VP) y poli(4-VP) y los materiales compuestos CarTunF-2VP y CarTunF-4V. La adsorción de colorantes

textiles fue estudiada en soluciones modelo de colorantes directos ácidos. Los resultados muestran que estos materiales poseen buena capacidad de adsorción ya que los homopolímeros removieron hasta un 99% de colorante. La remoción de colorantes con materiales compuestos en soluciones modelo alcanzó hasta un 65%, reduciendo la cantidad utilizada de polielectrolito y por ende los costos. Además, cuando los materiales adsorbentes son aplicados en el tratamiento de aguas residuales no solo adsorbieron los colorantes, sino que mejoran la calidad del agua al obtener una disminución de los valores de DQO, color, conductividad y pH.

INTRODUCCIÓN

El intercambio iónico es un fenómeno que se produce al poner en contacto un sólido iónico (intercambiador) y una mezcla líquida que contiene iones en solución (electrolito). Los intercambiadores iónicos comúnmente son materiales sólidos insolubles, con cationes o aniones intercambiables en su superficie externa o interna. Al ponerse en contacto un sólido de estas características con una especie iónica en solución, se produce un intercambio entre los grupos iónicos del sólido y los iones del mismo signo de la solución, hasta que se alcanza un equilibrio dinámico en el que la distribución de iones entre el sólido y el líquido permanece constante [1]. Cuando los iones que se intercambian son cationes, los intercambiadores iónicos se denominan catiónicos, y cuando son aniones, aniónicos. Ciertos materiales son capaces de intercambiar tanto aniones como cationes, denominándose en este caso intercambiadores anfóteros. Los grupos iónicos, a los que suelen unirse cationes como H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} regularmente son de tipo fenólico ($Ph-O^-$) [2], carboxílico ($R-COO^-$) [3], sulfónico ($R-SO_3^-$) [4], arsónico ($R-AsO_3^{2-}$) [5] o bien fosfónico ($R-PO_3^{2-}$) [6]. Los grupos iónicos, a los que se unen iones como SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , OH^- , suelen ser del tipo amina primaria ($-NH_2$), secundaria ($-NRH$) o terciaria ($-NR_2$).

Hoy en día los avances continuos en la síntesis de los sistemas de intercambio iónico han llevado al diseño y estudio de nuevos polímeros de especialidad. En el área de la química de polímeros se destacan los polímeros con capacidad de intercambio iónico denominados polielectrolitos [7]. Los polielectrolitos se relacionan con procesos de separación en los cuales se requiere analizar los factores que influyen para producir un sistema selectivo que involucre: comportamiento químico de los iones y polímeros en solución acuosa así como la estructura del grupo ionógeno en el polímero y su estructura macromolecular [8].

La investigación básica y aplicada de los polielectrolitos son áreas de interés que involucran avances en estudios sobre cromatografía de afinidad de quelatos metálicos para fracción de proteínas, cromatografía de intercambio de ligandos para

racematos y transporte selectivo de cationes a través de membranas. También se incluye la aplicación de polímeros de intercambio iónico para la recuperación de iones metálicos de efluentes metalúrgicos y textiles, así como la síntesis de nanopartículas metálicas en solución coloidal [8]. El uso de los polielectrolitos constituye una alternativa viable para eliminar los colorantes textiles y los iones metálicos de las aguas contaminadas [9]. Los grupos iónicos presentes en los polielectrolitos producen un campo electrostático que atrae a diversas sustancias orgánicas e inorgánicas, y esto constituye la base para el desarrollo de tecnologías tales como intercambio iónico, coagulación-floculación, filtración de membrana y adsorción.

Recientemente se han utilizado recubrimientos o injertos de un intercambiador de iones sintético o natural para mejorar las propiedades físicas y químicas de un adsorbente para ser utilizado en la eliminación de contaminantes. Algunos de los materiales que se han utilizado como soportes para los adsorbentes compuestos incluyen carbón activado [10], celulosa, gel de sílice [11] entre otros. Herrera-Glez *et al*, han sintetizado un material compuesto utilizando carbón activado y un polielectrolito mejorando las capacidades adsorptivas del carbón activado. Este material presentó mayor capacidad de adsorción de colorantes catiónicos en comparación con el carbón sin polielectrolito [12].

Actualmente se han estudiado y preparado diversos materiales no convencionales como alternativas para sustituir a los carbones activados en la adsorción de colorantes textiles [13]. Los adsorbentes poliméricos muestran ventajas crecientes sobre los adsorbentes convencionales debido a su procesamiento simple, regeneración relativamente fácil y la posibilidad de obtenerlos en forma de láminas, perlas, membranas, etc. [14].

JUSTIFICACIÓN

Los polielectrolitos son intercambiadores debido a la presencia de grupos iónicos enlazados covalentemente a su estructura. Esta característica les ha dado aplicaciones en diversos ámbitos como en la nanotecnología y en remediación de aguas residuales. Dependiendo del tipo de grupo iónico que posean, los polielectrolitos (ácidos, básicos o ambos) son aplicados en la síntesis de nanopartículas, estabilización de nanopartículas, remediación de aguas residuales, etc.

En el presente trabajo se sintetizarán polielectrolitos con grupos ácidos, básicos y ambos, los cuales serán aplicados en la remoción de colorantes textiles y en la síntesis de nanopartículas metálicas permitiendo realizar un análisis comparativo que conducirá a determinar cuáles grupos ionógenos son más apropiados para llevar a cabo ambos procesos. Los polielectrolitos sintetizados con grupos piridilo tendrán afinidad para adsorber colorantes textiles ácidos y se emplearán en el tratamiento de efluentes textiles.

En el campo de la nanociencia se estudiará el efecto de los grupos piridilo y sulfónico en los procesos de reducción de iones metálicos y la formación y estabilización de nanopartículas metálicas. Por lo anteriormente descrito se sintetizarán polielectrolitos con grupos ácidos y básicos para su aplicación en los procesos de adsorción y reducción-estabilización de NPs metálicas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener polielectrolitos y materiales compuestos a base de polielectrolitos y carbón físico para la síntesis coloidal de nanopartículas y la recuperación de colorantes textiles mediante adsorción.

Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar los polielectrolitos con grupos sulfónico y piridilo mediante técnicas espectroscópicas y análisis térmico.
2. Sintetizar y estabilizar nanopartículas de Ag por el método coloidal empleando los polielectrolitos.
3. Caracterizar las nanopartículas metálicas obtenidas y realizar el estudio de distribución de tamaño y de forma.
4. Obtener materiales compuestos utilizando los polielectrolitos poliácidos, polibásicos y polianfolitos.
5. Realizar la caracterización química y fisicoquímica de los polielectrolitos y de los materiales compuestos (carbón activado-con polielectrolito).
6. Aplicar los polielectrolitos y materiales compuestos en la adsorción de colorantes textiles de soluciones ideales.
7. Estudiar la interacción adsorbato-adsorbente mediante la construcción de isothermas de adsorción aplicando los modelos de Langmuir.

CAPÍTULO 1. SÍNTESIS DE POLIELECTROLITOS CON APLICACIONES EN INTERCAMBIO IÓNICO

1.1 Marco teórico

1.1.1 Polielectrolitos

De acuerdo a la IUPAC, un polielectrolito es un polímero en el que una cantidad significativa de las unidades que lo constituyen contienen grupos ionizables, iónicos o ambos. Los polielectrolitos son conocidos como polisales, ya que, sus soluciones son conductoras de electricidad (se disocian generando especies cargadas en solución) y como polímeros poseen altos pesos moleculares y sus soluciones a menudo son viscosas [15].

Los polielectrolitos se clasifican de acuerdo a la naturaleza de la carga que poseen, la localización de los grupos ionógenos y métodos de síntesis. Dependiendo del tipo de carga los polielectrolitos pueden ser: catiónicos si portan carga positiva, aniónicos si su carga es negativa o anfóteros cuando portan cargas negativas y positivas. De acuerdo a la localización de los grupos ionógenos, si los sitios cargados están ubicados en la cadena principal de la macromolécula es un polielectrolito de tipo integral y si los sitios cargados están ubicados en cadenas laterales de la cadena principal son de tipo colgante. Los polielectrolitos pueden ser preparados mediante los mecanismos convencionales de polimerización como son las reacciones en cadena y por pasos o etapas, así como por modificación química de polímeros [16]. La mayoría de los polímeros que se utilizan en soluciones, dispersiones y geles son producidos por reacciones en cadena vía radicales libres. Una vez sintetizados, los polímeros pueden ser modificados mediante reacciones de post-polimerización para introducir funcionalidades y entrecruzamiento [17]. Frecuentemente la unidad constitucional repetitiva de los polielectrolitos presentan en su estructura grupos iónicos capaces de disociarse en un macro-ion cargado en presencia de pequeños contraiones [18].

El interés hacia los polielectrolitos se debe principalmente a su alta solubilidad en agua, conductividad iónica, fuertes interacciones inter e intramoleculares que les confieren propiedades útiles en solución, interacciones a través de los iones en el medio y actividad superficial. Estas características intrínsecas a la cadena de polielectrolitos, benefician la aplicación de estos materiales como aditivos para modificar la viscosidad de soluciones e inducir la gelificación o bien, como estabilizadores para suspensiones coloidales entre otras [19]. A diferencia de los polímeros no iónicos, estas propiedades dependen en gran medida del pH y del contenido del contraión.

Las propiedades de los polielectrolitos en solución están determinadas por la interacción electrostática entre los grupos cargados que posee la cadena y los iones de bajo peso molecular que se encuentran en la solución. El fuerte campo electrostático generado por las cargas en el polielectrolito tiene un efecto significativo en la estructura de la molécula, es decir, altera sustancialmente las conformaciones macromoleculares. Con el aumento del grado de disociación, aumenta el tamaño efectivo de las cadenas (distancia de extremo a extremo, radio hidrodinámico, etc.) y las moléculas enmarañadas logran una forma casi lineal que alcanza altos grados de disociación.

Las aplicaciones de los polielectrolitos se relacionan principalmente con la modificación de la velocidad de flujo [20] y la estabilidad de las soluciones acuosas y geles. Los polielectrolitos pueden utilizarse para desestabilizar una suspensión coloidal e iniciar la floculación (precipitación). También se utilizan para impartir una carga superficial a partículas neutras, lo que les permite dispersarse en solución acuosa. Estas propiedades les permiten ser incorporados a jabones, champús y cosméticos, también en el procesado de alimentos y en mezclas de concreto (superplastificante), ya que sirven como espesantes, emulsionantes, acondicionadores, agentes clarificantes e incluso reductores de resistencia, además de los usos antes mencionados, destacan por su aplicación en el tratamiento de aguas residuales y para la recuperación de petróleo.

Debido a su solubilidad en agua, también se investigan para aplicaciones bioquímicas y médicas. Actualmente se aborda la investigación sobre el uso de polielectrolitos biocompatibles para recubrimientos de implantes, para la liberación controlada de fármacos, adsorción de colorantes en efluentes textiles y estabilización de nanopartículas metálicas, entre otras aplicaciones, abordando estas dos últimas como objetivo del presente trabajo.

1.1.2 Polielectrolitos con grupos ácidos

Los polímeros solubles en agua que contienen grupos de ácido sulfónico, como ácido poli(vinilsulfónico) (PAVS), ácido poli(estirenosulfónico) (PASS) o ácido poli(2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico) (AAMPS) no actúan como ligandos, pero la interacción entre el grupo iónico y un metal es de tipo electrostático. Los polielectrolitos derivados del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AAMPS) tienen un amplio espectro de aplicación en la industria de fibra acrílica, en farmacéutica como tensoactivos, en la minería como floculante, purificación de agua entre otros [21]. En este sentido se ha estudiado la eliminación de iones metálicos de soluciones acuosas utilizando el polímero poli(AAMPS) mostrando que el orden de eliminación mediante adsorción de estos iones metálicos es $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$ [22]. La literatura reporta la síntesis de hidrogeles de copolímeros a base de ácido metacrílico (MAA) y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AAMPS) copolimerizados vía radicales libres en medio acuoso. La copolimerización aumenta significativamente la capacidad de adsorción en comparación con los hidrogeles de los homopolímeros, PMAA y PAMPS. La ventaja principal que presentan los nuevos hidrogeles es el aumento en el porcentaje de adsorción de colorantes, alcanzando valores máximos de 98.8% (Basic Yellow 28) y 96.4 (Basic Red 46), en hidrogel P(MAA-co-AAMPS) 50/50 [23].

En otro estudio se evaluó la capacidad de adsorción de colorantes básicos de aplicaciones histológicas (violeta de metilo y fucsina) con un copolímero de acrilamida y AAMPS mostrando que el porcentaje de remoción osciló entre el 80 y 98% [24]. Todos los hidrogeles contienen grupos ionizados $R-SO_3H$ que interactúan fácilmente con los grupos catiónicos del colorante básico. Otros tipos de

interacciones, como los puentes de hidrógeno y la interacción hidrofóbica, también pueden influir en la retención de las moléculas de colorante dentro de la red de gel [25]. La obtención de hidrogeles a partir de la copolimerización de la pectina y AAMPS en presencia de *N, N*-metilenbisacrilamida estabiliza Ag-NP_s con un tamaño que varía en un rango de 12.8 a 14.4 nm. La presencia de NPs mejora considerablemente la capacidad de adsorción del gel debido a que la matriz polimérica presenta mayor porosidad. La adsorción máxima se muestra en geles que tienen un mayor contenido de AAMPS, lo que favorece la interacción electrostática entre el adsorbente cargado negativamente y las moléculas de colorante cargadas positivamente [26].

Un estudio de biopolímeros muestra la síntesis de polielectrolitos entrecruzados con grupos ácido carboxílico a partir del ácido poli(acrílico-co-acrilamida) y *o*-carboximetilquitosano mejorando las propiedades mecánicas y capacidades de carga, lo que permite su aplicación como un sistema adhesivo para el suministro de fármacos y proteínas [27]. En otros estudios se reportó la adsorción de colorantes de tipo básico (violeta básico 3, violeta básico 10 y azul básico 3) con un polímero de ciclodextrina que tiene en su estructura grupos ácido carboxílico, la presencia de estos grupos favorece el proceso de adsorción debido a las interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente [28].

Los polímeros con grupos ácido arsónico [29] no solo han sido capaces de reducir iones metálicos sino que también pueden estabilizar las nanopartículas en las soluciones coloidales. En general, el proceso de reducción de iones metálicos utilizando estos polímeros iónicos es muy lento, pero la capacidad de los polímeros para estabilizar las nanopartículas de Au y Ag nos permite obtener soluciones coloidales que son estables durante varios meses. Este método resulta útil para la preparación de otras nanopartículas metálicas. Por otra parte, se han realizado estudios de coagulación floculación con polímeros que contienen grupos ácido arsónico (Figura 1.1) como agentes floculantes, los cuales muestran que a pH 2 el isómero en posición *orto* es más efectivo que su isómero *para*, ya que reducen en mayor porcentaje los sólidos suspendidos en aguas residuales [30].

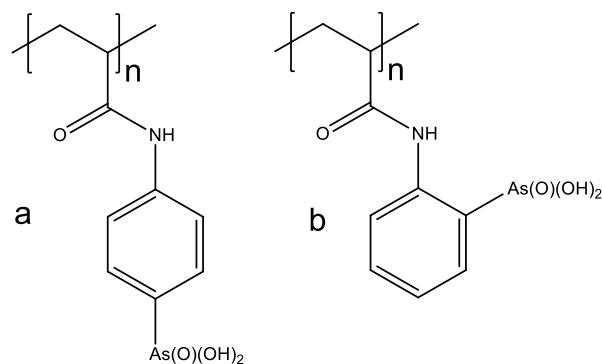


Figura 1.1 Estructuras de los polímeros: a) ácido poli(*p*-AAFA) y b) ácido poli(*o*-AAFA).

1.1.3 Polielectrolitos con grupos básicos

Los polielectrolitos básicos o catiónicos son aquellos que tienen en su estructura aminas primarias, secundarias, terciarias o bien sales de amonio cuaternario y presentan una alta capacidad para unirse a moléculas aniónicas. Esta interacción se produce entre el nitrógeno y un anión para formar un dipolo [31]. Las propiedades de un polímero catiónico dependen en gran medida de la flexibilidad de la cadena polimérica, la formación de interacciones por puente de hidrógeno, las interacciones hidrofóbicas, las fuerzas electrostáticas o el potencial de transferencia de carga del grupo amina en cuestión, así como sus funcionalidades vecinas y el carácter nucleofílico.

En el área farmacéutica, los reactivos antimicrobianos más utilizados incluyen principalmente cuatro amplias categorías: (a) los oxidantes, como el cloro y los peróxidos; (b) los agentes electrofílicos, tales como plata, cobre y mercurio; (c) biocidas orgánicos, como formaldehído e isotiazolonas; (d) biocidas activos catiónicos, como clorhexidina y compuestos de amonio cuaternario. Sin embargo, estas pequeñas moléculas son altamente tóxicas para el medio ambiente y su protección era de corta duración debido a la dificultad para controlar la velocidad de difusión [32]. Durante las dos últimas décadas, se ha realizado un esfuerzo continuo para desarrollar polímeros con función antimicrobiana [34-36]. La síntesis de polímeros antimicrobianos por polimerización directa de monómeros de sal de

amonio cuaternario muestra actividad bactericida contra bacterias Gram-positivas (*S. aureus*) y las bacterias Gram-negativas (*E. coli*) [36].

Los polielectrolitos básicos también se han estudiado como sensores de humedad. La literatura reporta un injerto de 4-vinilpiridina en negro de carbón para obtener un material compuesto, que se cuaternizó y entrecruzó con bromobutano y 1,4-dibromobutano para preparar un material que funcione como sensor de humedad. El negro de carbón es un buen conductor que se ha utilizado para preparar materiales que puedan detectar vapores orgánicos y humedad, este material puede usarse como sensor de humedad con un rango de detección muy amplio de 0-97% HR (humedad relativa) y un tiempo de respuesta corto para el proceso de deshidratación, resolviendo así el problema de detectar baja humedad [37].

Los materiales que se han sintetizado a partir de polímeros catiónicos como las sales cuaternarias de amonio también son utilizados para remover colorantes textiles de soluciones acuosas, un ejemplo de ello es la eliminación de azul ácido 25 (AB25) y rojo ácido 18 (AR18), observándose que la capacidad máxima de adsorción de colorante-adsorbente fue de 2000 y 1667 mg/g para AB25 y AR18, respectivamente [38].

1.1.4 Polianfolitos

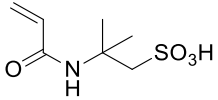
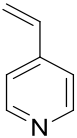
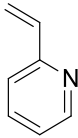
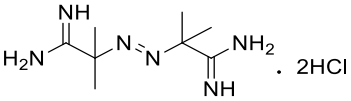
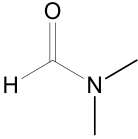
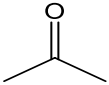

Los polianfolitos son polímeros que comprenden unidades monoméricas con carga positiva y negativa. Dichas moléculas son a menudo solubles en agua y ofrecen numerosas aplicaciones. Además, pueden considerarse como modelos para interacciones electrostáticas en proteínas y otros biopolímeros. En los últimos años, se han estudiado las conformaciones de los polianfolitos al azar, flexibles, aislados y en solución. Para estos polianfolitos se ha observado que las cargas se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena, y no presentan respuesta a los cambios de pH [39].

La atracción electrostática entre los polielectrolitos aniónicos y catiónicos da como resultado la formación de complejos de polielectrolitos (PEC). La formación de PEC se ve afectada por las características de sus componentes (densidad de carga y rigidez de la cadena del polímero, posición de los sitios iónicos) y el entorno químico (pH, fuerza iónica, temperatura, concentración) [40]. En la literatura se reporta la copolimerización de (4-vinilpiridina-co-ácido crotónico) en presencia de ácido acético. Se investigó el uso potencial de esta resina como adsorbente alternativo para la eliminación de colorantes catiónicos de soluciones acuosas reportando que la resina puede remover hasta 19.96 mg/L de azul de metileno a pH básico [41]. Los anfolitos de celulosa (CAms) preparados a partir de carboximetilcelulosa (biocompatible y biodegradable) (CMC) podrían representar una alternativa ecológica para la eliminación eficiente de colorantes aniónicos de los efluentes del agua. A pH bajos hay mayor capacidad de floculación logrando una eliminación de color de hasta el 99% de rojo ácido 13 (AR13) [42].

1.2 Desarrollo experimental

Las características de los reactivos utilizados para las reacciones descritas en el presente trabajo se muestran en la Tabla 1. Los disolventes se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura [44-45]. El resto de los reactivos fueron empleados sin purificación previa.

Tabla 1. Reactivos y disolventes.

Nombre	Estructura	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	P. Fusión (°C)
Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico		$C_7H_{13}NO_4S$	207.25	180
4-vinilpiridina		C_7H_7N	105.14	-50
2-vinilpiridina		C_7H_7N	105.14	-50
Dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)		$C_8H_{18}N_6$	198.27	175-177
<i>N,N</i> -Dimetilformamida		C_3H_7NO	73.09	153
Metanol	CH_3OH	CH_4O	32.04	64.7
Cloruro de metileno	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	84.93	39.75
Acetona		C_3H_6O	84.93	56.5
Hexano		C_6H_{14}	86.18	69

La ruta de síntesis que se siguió para la obtención de los polielectrolitos ácidos, básicos y polianfolitos que contienen grupos sulfónico y piridilo se muestra en la Figura 1.2.

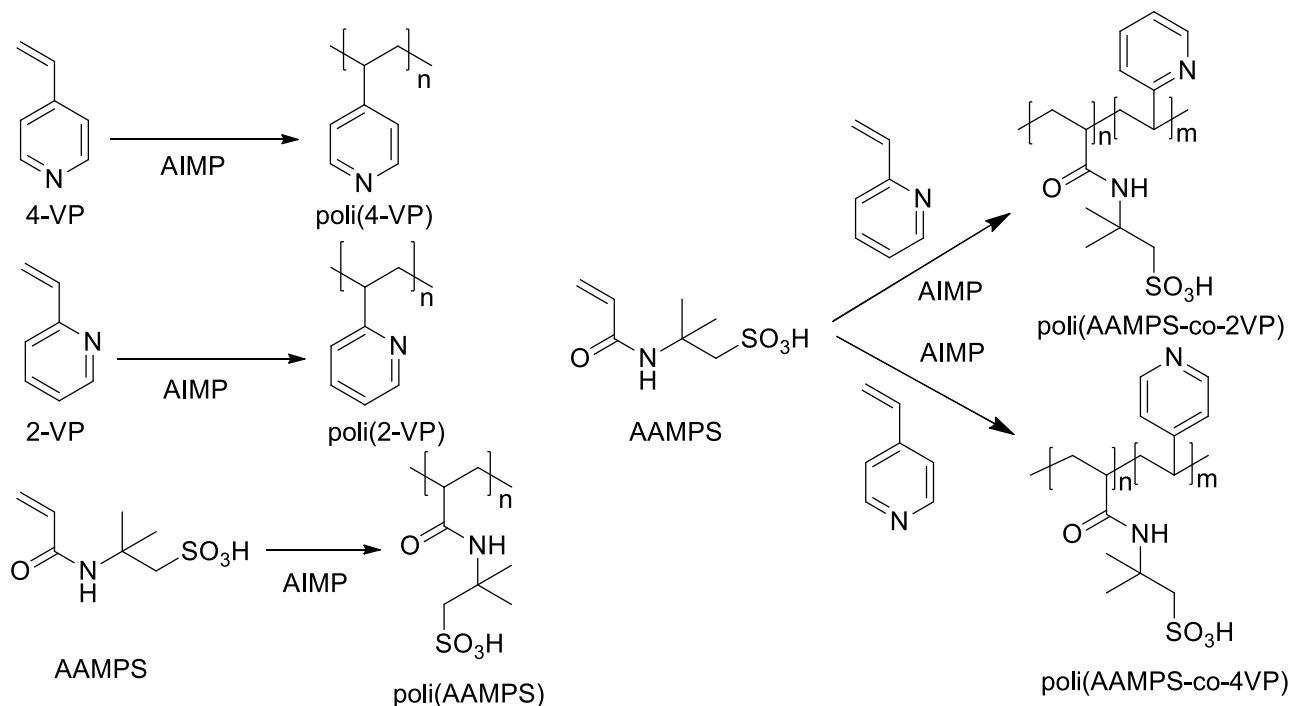


Figura 1.2 Obtención de los polielectrolitos ácidos, básicos y polianfolitos.

Las reacciones que se efectuaron en el presente trabajo fueron la obtención de los homopolímeros y copolímeros que se muestran en la Figura 1.2, mediante polimerización vía radicales libres. En un tubo de ensayo de 10 mL se colocaron 500 mg de monómero, para el caso de los homopolímeros y para la síntesis de los copolímeros se emplearon los reactivos en relación equimolar, posteriormente se añadieron 50 mg (0.5043 mmol) equivalentes a 10% en peso del iniciador dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-metil-propionamidina) y se disolvieron en 3 mL de una solución 80:20 de CH₃OH:H₂O. Los sistemas de reacción se purgaron con argón por 10 minutos, se sellaron y se sumergieron en un baño a 70 °C por 24 horas. Finalizado el tiempo de reacción se retiraron del baño y se enfriaron con agua a temperatura ambiente obteniéndose los homopolímeros poli(AAMPS), poli(2-VP), poli(4-VP) y los copolímeros poli(AAMPS-co-2-VP) y poli(AAMPS-co-4-VP).

Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina. Como fase estacionaria se emplearon cromatoplasmas de sílica gel con espesor de capa de 0.22 mm MERCK y diversas mezclas de disolventes como fase móvil. Como agente revelador se empleó una lámpara de luz UV Spectroline modelo Enf-240C. A continuación, se detalla el procedimiento para la obtención de cada uno de los polielectrolitos sintetizados.

1.2.1 Obtención del homopolímero ácido poli(AAMPS)

Al término del tiempo de reacción, se obtuvo una solución viscosa incolora. La solución se vertió en 100 mL de acetona para obtener así el polímero sólido de color blanco. El polímero se purificó mediante reprecipitación disolviéndolo en la mínima cantidad de etanol, se hizo una extracción con hexano y se precipitó en acetona. El producto sólido fue filtrado y secado en una estufa de vacío a 70 °C durante 2 horas. Se obtuvieron 0.405 g del polímero (correspondiente a un rendimiento del 81%) el cual fue soluble en agua, metanol, etanol, DMSO, DMF solución de NaOH y HCl, pero insoluble en acetona y hexano. **RMN-¹H**: (400 MHz, D₂O) δ (ppm); 1.05-1.25 (6H, señal ancha, CH₃ del iniciador), 1.26-1.88 (174.8H, señal ancha, CH₂ alifático, CH₃ AAMPS), 1.95-2.17 (21.9H, señal ancha, CH_{alifático}), 3.1-3.51 (44.2H, señal ancha, CH₂ AAMPS). **FT-IR**: (cm⁻¹); 3299 (νN-H), 3076 (νC-H_{aromático}), 2829 (νC-H_{alifático}), 1647 (νC=O), 1543 (δN-H_{amida II}), 1295 (νC-N_{amida III}), 1171 (ν_{as}SO₂), 1036 (ν_{sim}SO₂), 619 (νSO_{ac. sulfónico}).

1.2.2 Obtención del homopolímero poli(2-vinilpiridina); poli(2-VP)

Transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo una solución amarilla de baja viscosidad. La solución se vertió en agua para obtener un sólido de color amarillo. Se obtuvieron 0.467 g del polímero (93.4% de rendimiento) el cual fue soluble en acetona, hexano, diclorometano, etanol, metanol, DMSO y cloroformo, pero insoluble en agua y en solución básica. **RMN-¹H**: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 0.7-1.31 (6H, señal ancha, CH₃ del iniciador), 1.31-2.78 (73.14H, señal ancha, CH₂ alifáticos y

CH_{alifáticos}), 6.11-7.6 (75H, señal ancha, H₄, H₂, H₃), 7.99-8.6 (25.4H, señal ancha, H₁). **FT-IR:** (cm⁻¹); 3058 (νC-H_{aromático}), 3013 (νC-H_{alifático}), 1587 (νC=C_{aromático}), 1563 (νC=N_{heterociclo}), 1431 (δC-H_{vinilo en el plano}), 991 (δC-H_{vinilo fuera del plano}), 744 (δC=C_{aromático en el plano}).

1.2.3 Obtención del homopolímero poli(4-vinilpiridina); poli(4-VP)

Al cumplirse el tiempo de reacción, se obtuvo una solución amarilla de baja viscosidad que se vertió lentamente en agua para obtener un sólido de color amarillo. El sólido obtenido se filtró y secó en una estufa de vacío a 60 °C durante 2 horas. Se obtuvieron 0.4857 g del polímero espectroscópicamente puro (97.14% de rendimiento) y fue soluble en metanol, etanol, DMSO, DMF solución de HCl pero insoluble en agua, acetona, hexano y cloroformo. **RMN-¹H:** (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm); 0.68-1.19 (6H, señal ancha, CH₃ del iniciador), 1.23-2.39 (55H, señal ancha, CH₂ alifáticos y CH_{alifáticos}), 6.4-7.1 (35H, señal ancha, H₁), 8.0-8.6 (38H, señal ancha, H₂). **FT-IR:** (cm⁻¹); 3253-2847 (νC-H_{aromáticos y alifáticos}), 1596 (νC=C_{aromático}), 1564 (νC=N_{heterociclo}), 722 (δC=C_{aromático en el plano}).

1.2.4 Obtención del copolímero poli(2-VP-co- AAMPS)

Al término de la reacción se obtuvo una solución ligeramente viscosa que se vertió en acetona para obtener un sólido de color amarillo. El producto se purificó por reprecipitación disolviéndolo en una pequeña cantidad de dimetilformamida y precipitando en acetona. Se realizaron dos lavados más con este disolvente, se filtró y secó en una estufa de vacío a 60 °C durante 2 horas. Se obtuvieron 0.3687 g del polímero que corresponde a un rendimiento de 73.7%, el cual fue soluble en agua, etanol e insoluble en acetona, hexano, DMF, DMSO y cloroformo. **RMN-¹H:** (400 MHz, D₂O) δ (ppm); 1.1-1.5 (0.2H, señal ancha, CH₃ del iniciador), 1.1-2.7 (7H, señal ancha, CH₃ AAMPS y CH₂ alifáticos), 2.76-3.71 (3H, señal ancha, CH₂ AAMPS y CH_{alifático}), 7.38-8.73 (4.7H, señal ancha, H_{aromáticos}). **FT-IR:** (cm⁻¹); 3293 (νN-H), 3076-2929 (νC-H_{heterociclo y alifáticos}), 1622 (νC=O_{amidal}), 1587 (νC=C_{heterociclo}), 1545 (δN-H_{amidal}), 1295 (νC-N_{amidal}), 1152 (ν_{as}SO₂), 1033 (ν_{sim}SO₂), 764 (δC=C_{aromático en el plano}), 622 (νSO_{ac. sulfónico}).

1.2.5 Obtención del copolímero poli(4-VP-co- AAMPS)

Al término de la reacción se obtuvo un líquido de baja viscosidad color amarillo que se precipitó en acetona para obtener un sólido amarillo. El producto fue filtrado y secado en una estufa de vacío a 60 °C durante 2 horas. Se obtuvieron 0.4105 g del polímero (rendimiento de 82.1%) el cual fue soluble en agua e insoluble en acetona, hexano, diclorometano, DMSO y cloroformo. **RMN-¹H**: (400 MHz, D₂O) δ (ppm); 0.57-2.38 (21.6H, señal ancha, CH₃ del iniciador, CH₃ AAMPS y CH₂ alifáticos), 2.44-3.75 (3H, señal ancha, CH₂ AAMPS, CH₂ alifáticos), 7.1-8.9 (11.6H, señal ancha, H_{aromáticos}). **FT-IR**: (cm⁻¹); 3293 (ν_{N-H}), 3061-2847 (ν_{C-H} heterociclo y alifáticos), 1696-1590 (ν_{C=O}, ν_{C-N_{aromático}}, ν_{C=C_{aromático}}), 1545 (δ_{N-H_{amidall}}), 1293 (ν_{C-N_{amidall}}), 1156 (ν_{as}SO₂), 1038 (ν_{sim}SO₂), 764 (δ_{C=C_{aromático}} en el plano), 622 (ν_{SO_{ac.}} sulfónico).

1.2.6 Pruebas de solubilidad

Para determinar la solubilidad y/o miscibilidad de los compuestos sintetizados se colocaron en un tubo de ensayo 35 mg del producto y se adicionó 1 mL de disolvente. La mezcla fue agitada hasta disolver el producto. En caso de no presentar solubilidad a temperatura ambiente la mezcla se calentó hasta llegar a la temperatura de ebullición del disolvente. Los disolventes empleados fueron; hexano, ciclohexano, acetona, diclorometano, cloroformo, etanol, metanol, DMF, DMSO, agua y NaOH_{ac} 5% en peso.

1.2.7 Análisis termogravimétrico TGA

Se evaluó el comportamiento térmico de los materiales (polímeros, carbón y materiales compuestos) a una temperatura comprendida entre 50 y 900 °C utilizando un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851^e de Mettler-Toledo. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min bajo una atmósfera de N₂ con flujo de 80 cm³/min.

1.2.8 Cálculo de peso molecular por RMN-¹H

Para calcular el peso molecular del polielectrolito ácido poli(AAMPS) y los homopolímeros poli(2-VP) y poli(4-VP), mediante la técnica de RMN-¹H se identificaron y asignaron las señales de cada protón de la unidad monomérica y del radical (grupo terminal). La fórmula utilizada para el cálculo es:

$$n_{PE} = \frac{\sum_{i=1}^m \frac{I_i}{P_i}}{m} \quad (1)$$

Donde I_i y P_i son la integración y el número de protones asociado con la i -ésima señal del polímero, respectivamente, m es el número de señales utilizadas y n_{PE} el grado de polimerización. Después de asignar cada señal se calculó la relación de la unidad repetitiva con respecto al grupo terminal. Como se ha reportado se eliminan las señales que se traslapan con disolventes y se asignó a m , el valor del número de señales utilizadas. Finalmente se multiplica el peso de la unidad monomérica por el grado de polimerización calculado para obtener M_n como lo expresa la ecuación 2 [45].

$$M_n = n \cdot (\text{masa molar de la unidad monomérica}) \quad (2)$$

1.3 Resultados y discusión

Los monómeros empleados y polímeros sintetizados fueron caracterizados por la técnica espectroscópica FT-IR en un espectrómetro Infrarrojo Perkin-Elmer modelo Frontier. La técnica utilizada fue de reflectancia totalmente atenuada (ATR) con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. La caracterización de RMN se realizó en un espectrómetro BRUKER Advance III HD 400 a 400 MHz, utilizando cloroformo (CDCl₃), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) u óxido de deuterio (D₂O) como disolventes. Los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm.

Caracterización de los monómeros

1.3.1 FT-IR del monómero ácido (2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico) (AAMPS)

El espectro de FT-IR del monómero AAMPS se muestra en la Figura 1.3. Las principales bandas de absorción que dan evidencia de su estructura son la banda de absorción del modo de vibración ν N-H del grupo amida que se observa a un número de onda de 3245 cm^{-1} . En 1667 cm^{-1} se observa la banda característica de la vibración de elongación del enlace ν C=O (del grupo amida I). En 1550 cm^{-1} se observa la banda de absorción de deformación debida a la torsión del enlace δ N-H (amida II) y en 1237 cm^{-1} está la banda correspondiente al enlace ν C-N (amida III). También se pueden observar en 3043 cm^{-1} y 1609 cm^{-1} las bandas correspondientes a la elongación de los enlaces ν C-H y ν C=C del grupo vinilo, respectivamente. Además, se observa la banda correspondiente a la vibración del enlace ν S-O a 624 cm^{-1} y las bandas correspondientes a las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace ν S=O en 1076 cm^{-1} y 1131 cm^{-1} respectivamente.

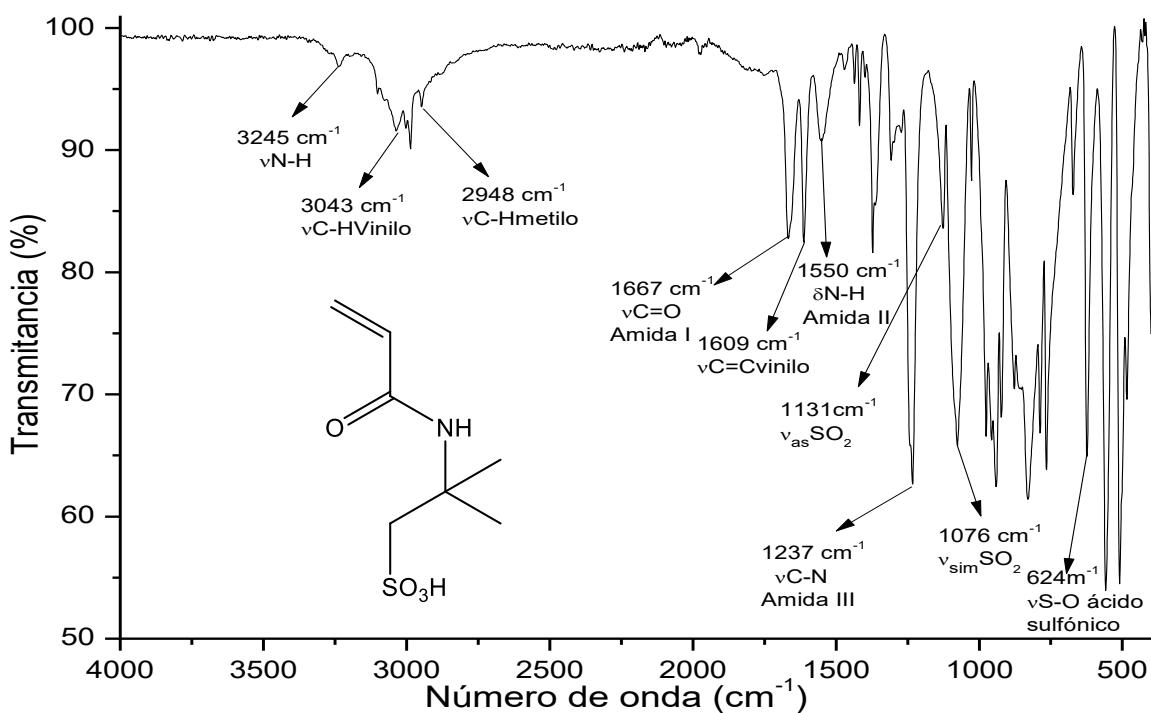


Figura 1.3 Espectro FT-IR del monómero (AAMPS).

1.3.2 FT-IR de los monómeros 2-vinilpiridina (2-VP) y 4-vinilpiridina (4-VP)

La Figura 1.4 muestra los espectros infrarrojos de los monómeros 2-VP y 4-VP respectivamente. Dado que son isómeros constitucionales o estructurales son asignadas las mismas bandas de absorción para los grupos funcionales que los conforman. Se identificó la banda de absorción correspondiente al modo de vibración ν C-H del anillo aromático en 3067 cm^{-1} para 2-VP (3075 cm^{-1} para 4-VP). En 3020 cm^{-1} se observa la banda de absorción correspondiente a la vibración de elongación del enlace ν C-H del grupo vinilo de 2-VP (3012 cm^{-1} 4-VP). La banda correspondiente al movimiento de flexión en el plano del enlace δ C-H para 2-VP se observa en 1412 cm^{-1} (4-VP en 1431 cm^{-1}) y la banda debida a la flexión fuera del plano en 991 cm^{-1} (987 cm^{-1} para 4-VP). En 1638 cm^{-1} se observa la banda de absorción debida al modo vibración ν C=C del grupo vinilo (1633 cm^{-1} 4-VP).

En 1598 cm^{-1} (1581 cm^{-1} 4-VP) se observa la banda correspondiente a la absorción de la vibración de los enlaces $\nu\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. Finalmente, en 1547 cm^{-1} (1564 cm^{-1} de 4-VP) se observa la banda de absorción correspondiente a la vibración $\nu\text{C}=\text{N}$ del anillo piridilo de 2-VP.

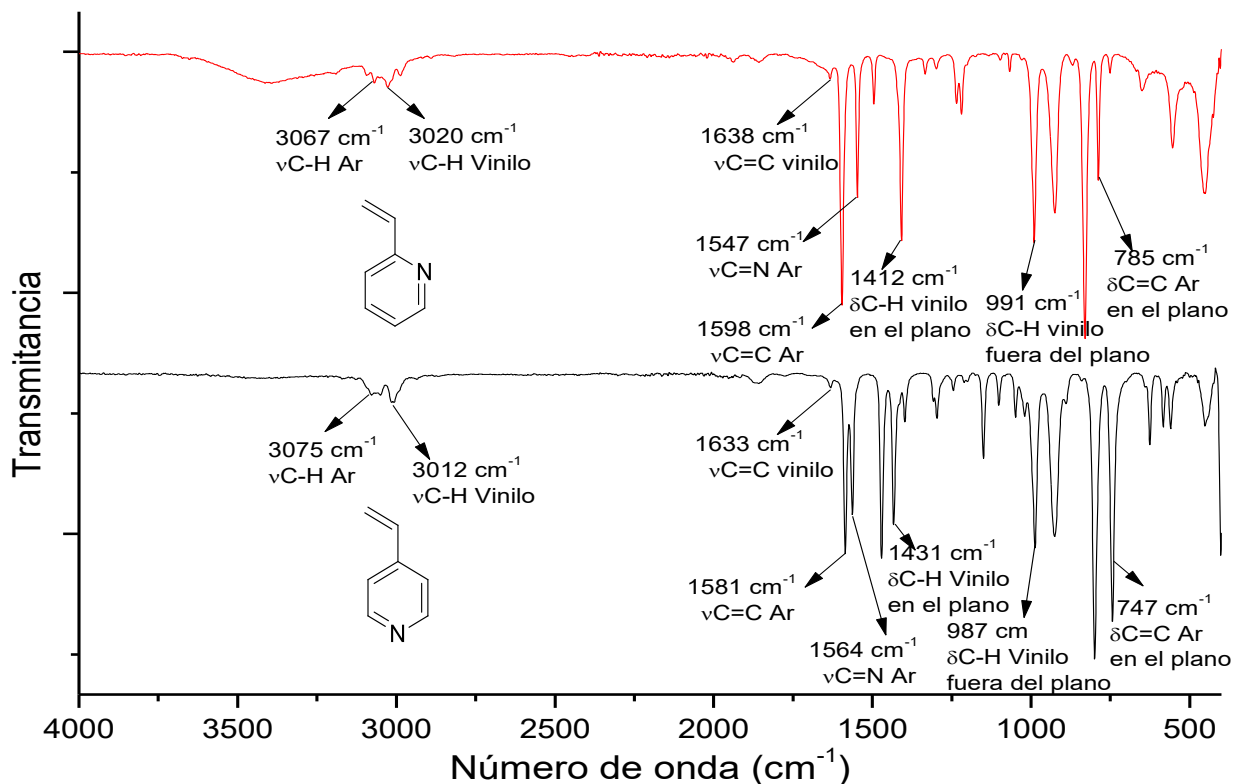


Figura 1. 4 Espectros FT-IR de los monómeros 2-VP y 4-VP

Caracterización del poli(AAMPS)

1.3.3 FT-IR del poli(AAMPS)

En el espectro FT-IR que se muestra en la Figura 1.5 se hace evidente la obtención del polímero poli(AAMPS). Se puede apreciar que las bandas de absorción son anchas, esto es característico de los polímeros debido al grado de polimerización (número de unidades monoméricas que lo conforman). Se observa la ausencia de las bandas de absorción debidas a la vibración de elongación de los enlaces $\nu\text{C}=\text{C}$ y $\nu\text{C-H}$ del grupo vinilo, que en el espectro del monómero se encontraban en 1609 cm^{-1} y 3043 cm^{-1} respectivamente. Esto es evidencia de la reacción de polimerización del monómero vía radicales libres a través de la ruptura homolítica

del doble enlace del monómero. Después de la ruptura homolítica del doble enlace C=C de alqueno se obtiene un alcano, por lo que otra evidencia de la síntesis del poli(AAMPS) son las bandas de absorción en el rango de 3076 a 2820 cm^{-1} debidas al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{C-H}$ de alcano de la cadena principal del polímero. Se conservan las bandas correspondientes a la vibración de elongación de amida I, II y III a 1647, 1543 y 1295 cm^{-1} , así como la banda de $\nu\text{S-O}$ a 619 cm^{-1} y las bandas correspondientes a la vibración simétrica y asimétrica del enlace $\nu\text{S=O}$ en 1036 cm^{-1} y 1171 cm^{-1} respectivamente, que se describieron en el apartado 1.3.1, las cuales pertenecen a la unidad constitucional repetitiva.

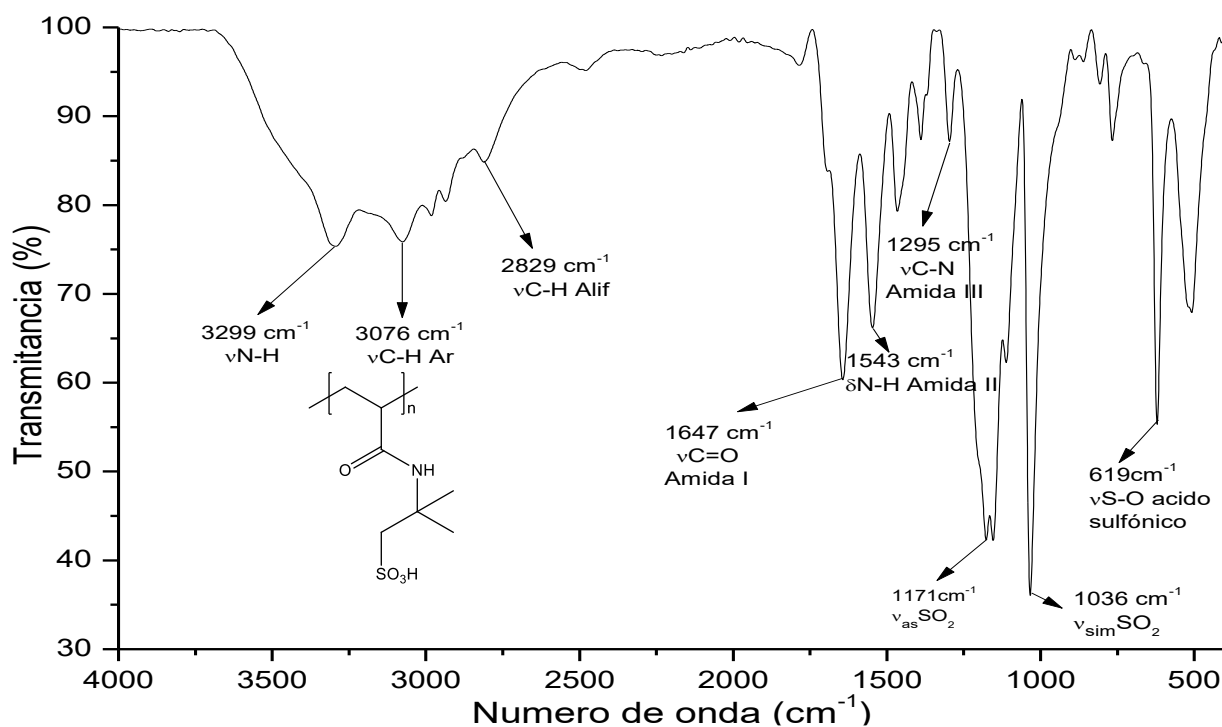


Figura 1.5 Espectro FT-IR del polímero poli(AAMPS).

1.3.4 RMN-¹H del poli(AAMPS)

El espectro de RMN-¹H del poli(AAMPS) se muestra en la Figura 1.6, donde se pueden observar señales anchas características de un polímero polidiserso. Las reacciones de polimerización vía radicales libres se llevan a cabo por la ruptura homolítica del doble enlace C=C. Por lo tanto, otra evidencia de su obtención es la ausencia de las señales de los protones del grupo vinilo, que se encuentran en el

espectro del monómero en un rango de 5.5 a 6.5 ppm (Figura A.2). Una de las características de las reacciones de polimerización vía radicales libres es que la unidad monomérica conserva el mismo número de átomos que el monómero precursor. Por lo tanto, en el espectro se observan cuatro señales anchas que integran para once protones de la unidad monomérica (tomando como base, en este caso específico, que la integral de cada protón tiene un valor aproximado de 22). La señal que se encuentra en un rango de 3.1 a 3.51 ppm integra para dos protones que corresponden al metileno unido al grupo sulfónico, después en el rango de 1.95 a 2.17 ppm se observa la señal ancha que corresponde a un protón del metino alifático de la cadena principal del polímero. En el intervalo de 1.26 a 1.88 se encuentran dos señales traslapadas, la primera corresponde al metileno (-CH₂-) de la cadena principal y la segunda a los dos metilos del AAMPS, integrando para 8 protones. Finalmente, a un desplazamiento de 1.05 a 1.25 ppm se observa la señal que corresponde a los metilos del radical que inició la reacción de polimerización. Con esta señal se realizó el cálculo del peso molecular, debido a que es el grupo terminal en cada cadena polimérica, con la cual se obtuvo la relación entre el grupo terminal y el número de unidades monoméricas, que a continuación se describe.

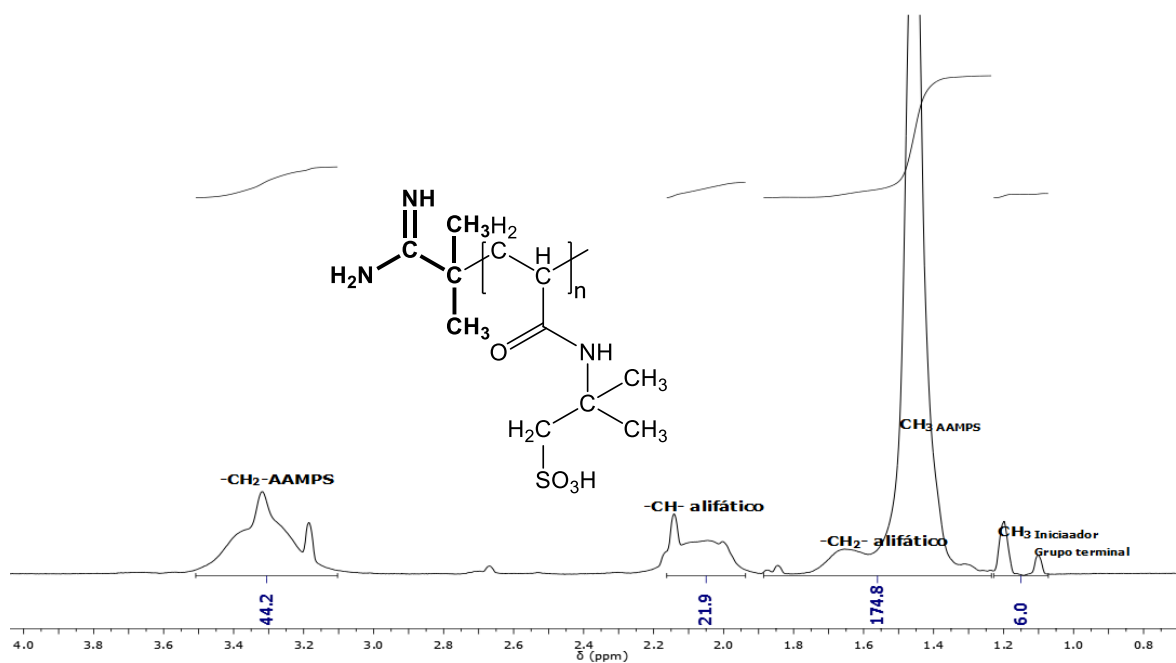


Figura 1.6 Espectro RMN-¹H del poli(AAMPS) a 400 MHz en D₂O.

1.3.5 Cálculo del peso molecular del poli(AAMPS)

El cálculo del peso molecular del polielectrolito ácido poli(AAMPS), se realizó mediante el análisis de grupos terminales por espectroscopía de RMN-¹H [45]. Para realizar el cálculo se asignan previamente las señales de la unidad monomérica (sección 1.3.4) y la señal del grupo terminal (Figura A.1). El primer radical que se forma, que proviene del iniciador 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), se une covalentemente a la cadena polimérica, y contiene en su estructura dos grupos metilo que son química y magnéticamente diferentes a los dos metilos de la unidad monomérica (Figura 1.7). La señal que se encuentra en un intervalo de 1.05 a 1.25 ppm en el espectro de RMN-¹H (Figura 1.6) se asignó a los 6 protones de los dos metilos del iniciador 2,2'-azobis(2-metilpropionamida).

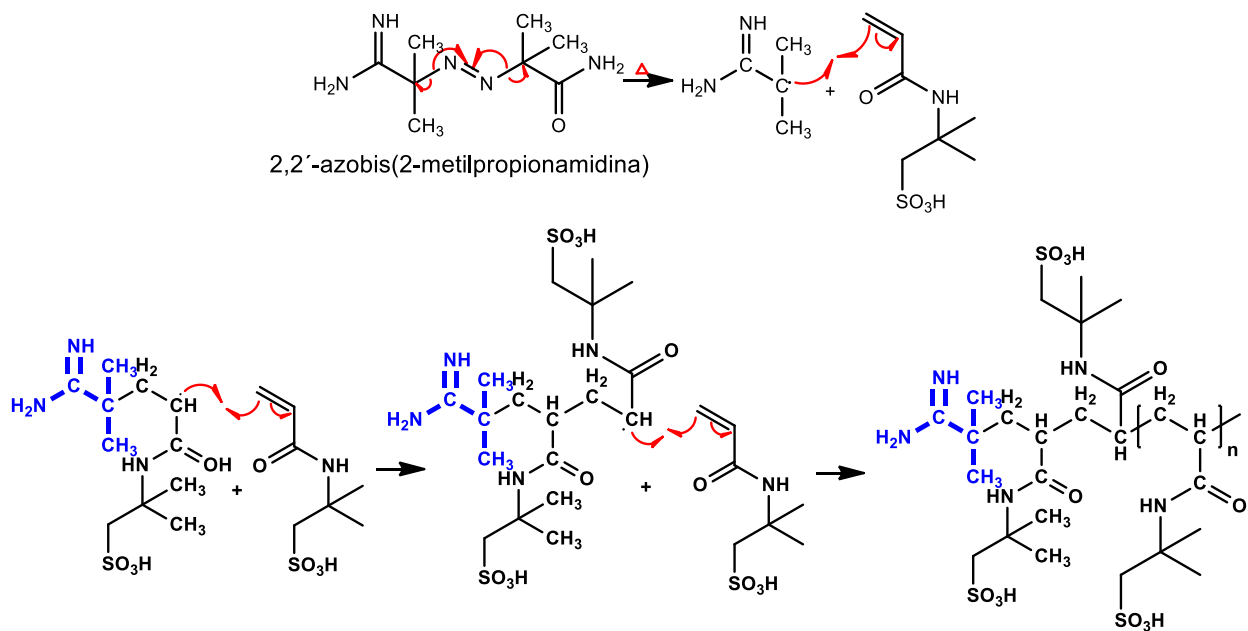


Figura 1.7 Mecanismo de polimerización vía radicales libres.

Considerando que cada uno de los radicales formados produce una cadena polimérica, se puede obtener la proporción de esta señal con la señal asignada a los dos protones de la cadena alifática (-CH₂-), lo que indica que hay 22 unidades monoméricas. Aplicando la Ecuación 1, se obtiene:

$$n_{PAAMPS} = \frac{\frac{44.2}{2} + \frac{21.9}{1} + \frac{174.8}{8}}{3} = 21.95$$

Lo que significa que, el grado de polimerización es igual a 22 y por lo tanto el peso molecular en número es el producto del grado de polimerización por el peso molecular de la unidad monomérica. Así el Mn tiene un valor de 4549.14 g/mol.

Caracterización del poli(2-VP)

1.3.6 FT-IR del poli(2-VP)

El espectro de FT-IR del poli(2-VP) se muestra en la Figura 1.8, en el que se observan bandas de absorción anchas características de las moléculas de alto peso molecular. Otra evidencia es la presencia de las bandas de absorción debidas a la vibración del enlace ν C-H de los metilos y metilenos que conforman la cadena polimérica en un rango de 3013 cm^{-1} a 2795 cm^{-1} . Finalmente, se conservan las bandas correspondientes a las vibraciones características de la unidad constitucional repetitiva ν C=N y ν C=C del heterociclo a una longitud de onda de 1670 cm^{-1} y 1587 cm^{-1} respectivamente.

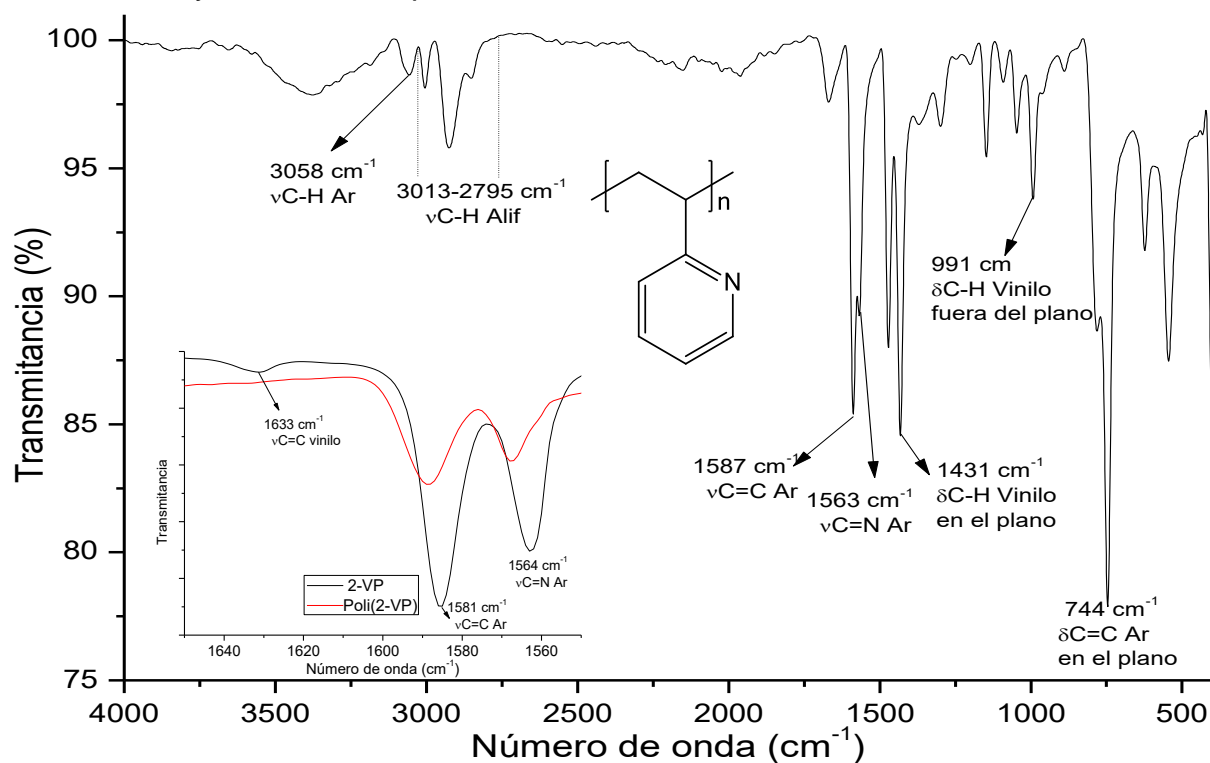


Figura 1.8 Comparación de los espectros FT-IR del monómero 2-VP y el polímero poli(2-VP).

1.3.7 RMN-¹H del poli(2-VP)

El espectro de RMN-¹H de la Figura 1.9 corresponde al poli(2-VP). En el espectro se observan señales anchas características de moléculas de alto peso molecular, lo cual da evidencia de la reacción de polimerización del monómero 2-VP. Otra evidencia de la obtención del poli(2-VP) es la ausencia de las señales debidas a los protones del grupo vinilo, las cuales se encuentran frecuentemente en desplazamientos de 5.5 a 6.5 ppm (Figura A.3). Las señales de los protones del anillo piridilo se encuentran en el rango de 6.11 a 8.6 ppm. Finalmente se observa en un rango de 1.31 a 2.78 ppm las señales debidas a los protones alifáticos de la cadena polimérica.

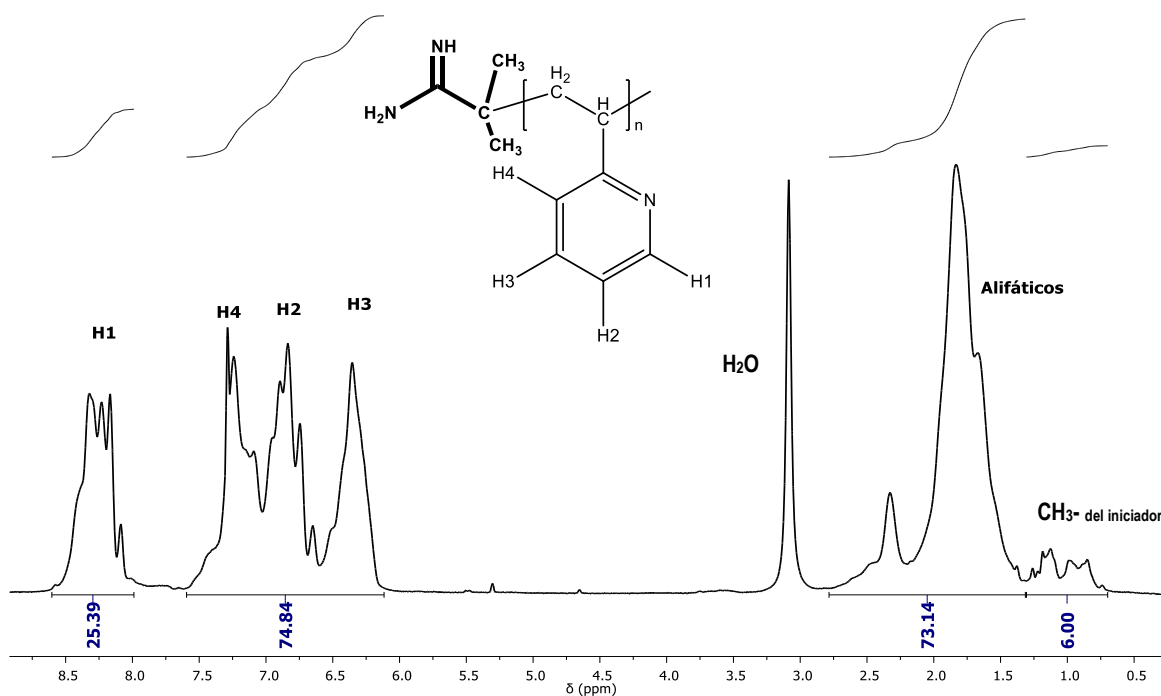


Figura 1.9 Espectro de RMN-¹H a 400 MHz del poli(2-VP) en DMSO-d₆.

En el espectro de RMN-¹H se observa una señal ancha a un desplazamiento que va de 0.7 a 1.31 ppm y que corresponde a los 6 protones del grupo terminal del iniciador AIMP, que se encuentra enlazado covalentemente a la cadena polimérica. Con esta señal se obtuvo la proporción entre el grupo terminal y el número de

unidades monoméricas. Posteriormente, con la proporción encontrada se determinó la cantidad de unidades monoméricas con la Ecuación 1, de la siguiente manera:

$$n_{P2VP} = \frac{\frac{25.35}{1} + \frac{74.82}{3} + \frac{72.93}{3}}{3} = 24.86$$

Lo que significa que cada radical primario genera una cadena polimérica con un grado de polimerización igual a 25, por lo que, al calcular el valor de M_n utilizando la ecuación 2 se obtiene un valor de 2628.5 g/mol.

Caracterización del poli(4-VP)

1.3.8 FT-IR del poli(4-VP)

El espectro FT-IR del poli(4-VP) se muestra en la Figura 1.10, comparándolo con el espectro FT-IR del monómero 4-VP (Figura 1.4), se observa la ausencia de la banda correspondiente al movimiento de elongación del enlace $\nu C=C$ del grupo vinilo en 1633 cm^{-1} debido a la reacción de polimerización. De la ruptura homolítica del vinilo se obtiene la cadena principal del polímero, las bandas de absorción asignadas a la cadena alquílica están en el rango de 3253 a 2847 cm^{-1} debida al modo de vibración $\nu C-H$ del alcano. Además, se conservan las bandas de absorción debidas a la vibración de los enlaces $\nu C=N$ y $\nu C=C$ del anillo aromático en 1564 cm^{-1} y 1596 cm^{-1} respectivamente.

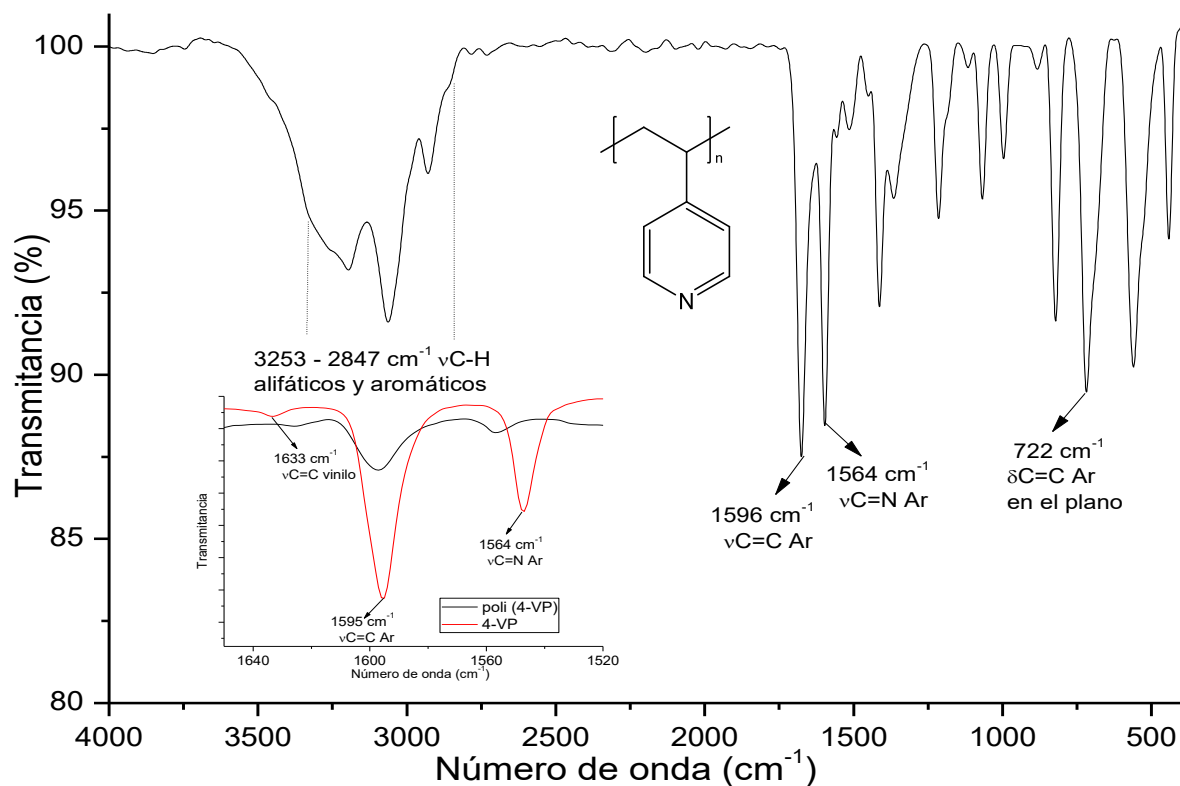


Figura 1.10 Comparación de espectros FT-IR del monómero 4-VP y polímero poli(4-VP).

1.3.9 RMN-¹H del poli(4-VP)

El espectro de RMN-¹H del poli(4-VP) se muestra en la Figura 1.11, donde se observan señales anchas características de los polímeros. La evidencia principal de la polimerización del monómero 4-VP es la ausencia de las señales correspondientes a los protones del grupo vinilo, observadas en el rango de 5.0 a 6.6 ppm (Figura A.4). Otra evidencia, es la presencia de las señales debidas a la cadena principal del polímero que se observan en el rango de 1.23 a 2.39 ppm, asignadas a los protones alifáticos de la cadena polimérica. Finalmente, se conservan las señales de los dos tipos de protones del anillo aromático en el rango de 6.4 a 8.6 ppm.

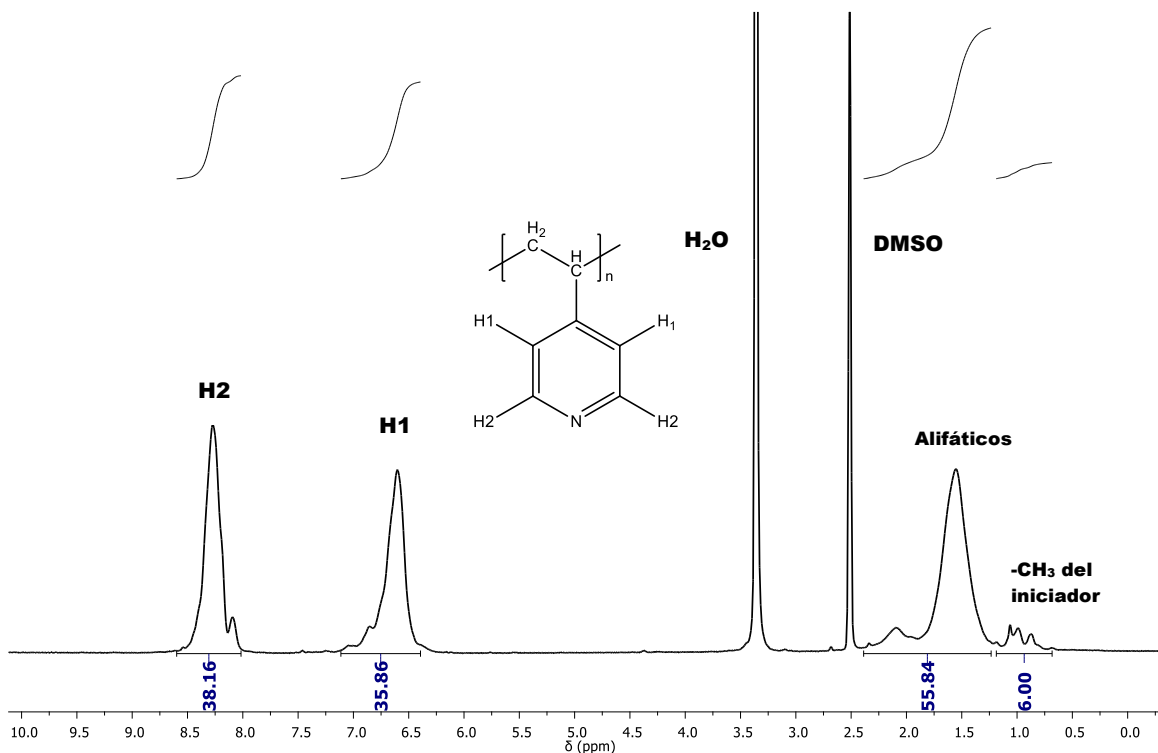


Figura 1.11 Espectro de RMN- ^1H a 400 MHz del poli(4-VP) en DMSO-d_6 .

Para determinar el peso molecular se realizó el mismo procedimiento para los anteriores homopolímeros. Primero se determinó la proporción que existe entre los 6 protones asignados a los dos metilos del primer radical (en el rango de 0.68 a 1.19 ppm) y los protones aromáticos de la 4-VP (en el rango de 6.4 a 8.6 ppm). Después aplicando la Ecuación 1 se determinó el valor del grado de polimerización:

$$n_{P2VP} = \frac{\frac{38.16}{2} + \frac{35.86}{2}}{2} = 18.51$$

Lo que significa que el valor del grado de polimerización para el poli(4-VP) es igual a 18.5, por lo tanto, el peso molecular en número corresponde a la multiplicación del grado de polimerización por el peso molecular de la unidad monomérica, de esta manera M_n tiene un valor igual a 1892.52 g/mol.

Caracterización del copolímero poli(2-VP-co-AAPMS)

1.3.10 FT-IR del poli(2-VP-co-AAPMS)

El espectro FT-IR que se muestra en la Figura 1.12 corresponde al copolímero poli(2-VP-co AAPMS). En él se observa la ausencia de las bandas de la vibración de $\nu\text{C}=\text{C}$ y $\nu\text{C}-\text{H}$ del grupo vinilo, como evidencia de que los monómeros han llevado a cabo una reacción de copolimerización. En el rango de 3076 cm^{-1} a 2929 cm^{-1} se observan las bandas de absorción debidas a la vibración $\nu\text{C}-\text{H}$ de la cadena alifática del copolímero. En el espectro se conservan las bandas de absorción de amida I ($\nu\text{C}=\text{O}$), II ($\delta\text{N}-\text{H}$) y III ($\nu\text{C}-\text{N}$) en 1622 cm^{-1} , 1545 cm^{-1} y 1295 cm^{-1} respectivamente, así como de la vibración del enlace $\nu\text{S}-\text{O}$ a 622 cm^{-1} y de elongación simétrica y asimétrica del enlace $\nu\text{S}=\text{O}$ en 1033 cm^{-1} y 1152 cm^{-1} de la unidad monomérica con grupos funcionales sulfonilo. Las bandas correspondientes a la vibración de los enlaces $\nu\text{C}=\text{C}$ y $\delta\text{C}=\text{C}$ que provienen del anillo aromático se conservan en 1587 cm^{-1} y en 764 cm^{-1} , respectivamente.

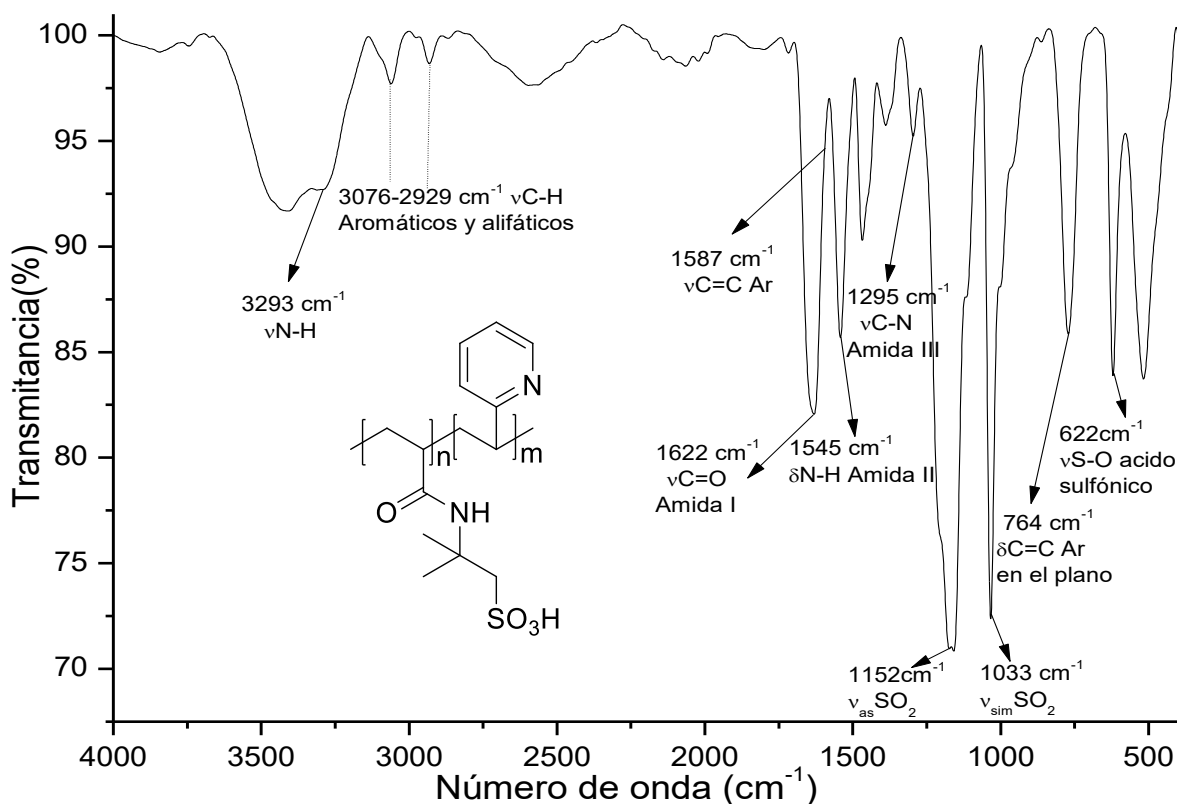


Figura 1.12 Espectro FT-IR del copolímero poli(2-VP-co-AAPMS).

1.3.11 RMN-¹H del poli(2-VP-co-AAMPS)

El espectro de RMN-¹H del polianfolito poli(2-VP-co-AAMPS) se muestra en la Figura 1.13, en él se observan bandas anchas características de los polímeros. La presencia de señales provenientes de los monómeros 2-VP y AAMPS dan evidencia de la obtención del copolímero. En un desplazamiento de 7.38 a 8.73 ppm se encuentran las señales correspondientes a los protones del anillo piridilo. En el intervalo de 2.76 a 3.71 se encuentran dos señales traslapadas que, al integrarlas da un valor de 3 protones por lo que una de ellas fue asignada al metileno de la unidad monomérica AAMPS (-CH₂ AAMPS) y la segunda al protón del metino de la cadena principal. Finalmente, en un rango de 1.1 a 2.7 ppm se encuentra la señal que corresponde a los protones de los metilos de la unidad monomérica AAMPS y protones alifáticos.

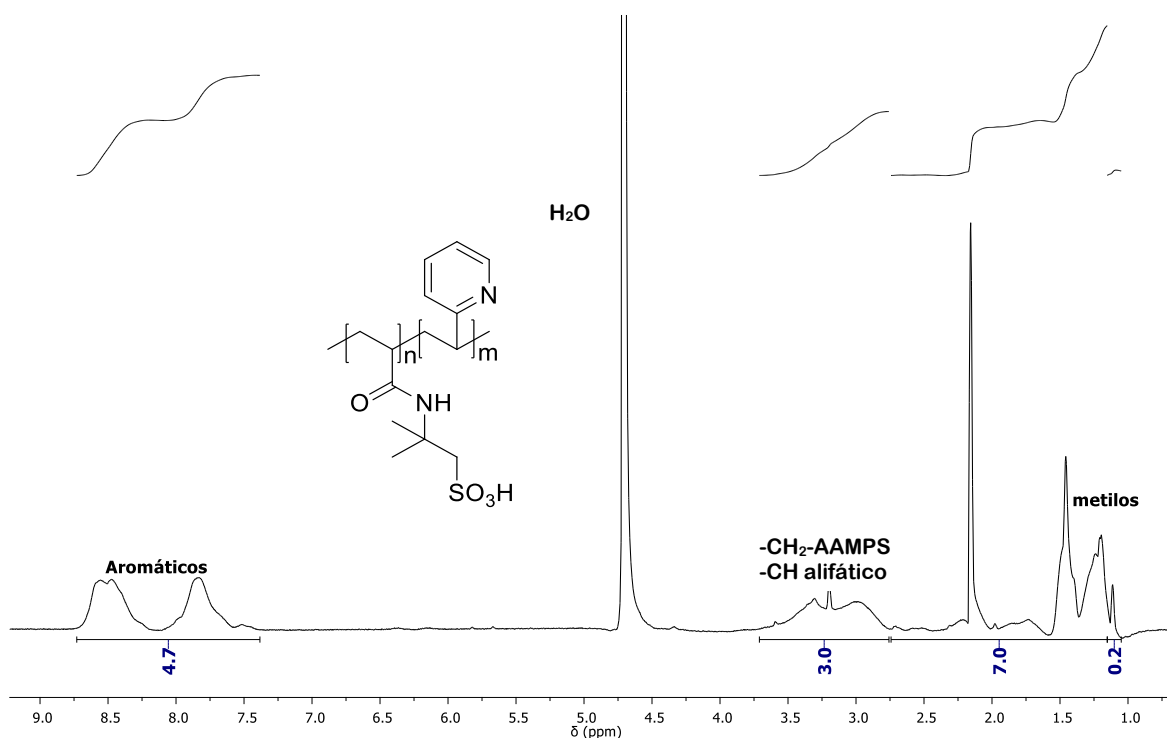


Figura 1.13 Espectro de RMN-¹H a 400 MHz del poli(2-VP-co-AAMPS) en D₂O.

Del análisis del espectro de RMN-¹H del copolímero se puede obtener una proporción entre los dos monómeros que lo conforman. La integral de los protones del anillo de piridina y los protones de los metilos de la unidad monomérica AAMPS corresponde a una proporción de uno de 2-VP por uno de AAMPS, es decir, la integral en el espectro de la figura 1.13 indica en su mínima expresión que se tienen 4 protones aromáticos del heterociclo (1 unidad monomérica) por dos protones del grupo -CH₂- de la unidad AAMPS (1 unidad monomérica). Finalmente, en este espectro no se determinó el peso molecular debido al traslape de las señales del grupo terminal con la cadena alifática.

Caracterización del copolímero poli(4-VP-co-AAMPS)

1.3.12 FT-IR del poli(4-VP-co-AAPMS)

El espectro FT-IR del polianfolito poli(2-VP-co AAMPS) se muestra en la Figura 1.14. En él se observan bandas provenientes de los monómeros 4-VP y AAMPS que dan evidencia de la reacción de copolimerización. Se observa también la ausencia de las bandas de absorción de las vibraciones $\nu_{C=C}$ y ν_{C-H} del grupo vinilo de los monómeros. Después de la reacción de polimerización se conservan las bandas de absorción de amida II y III en 1545 cm⁻¹ y 1293 cm⁻¹ respectivamente, así como la banda de ν_{S-O} en 622 cm⁻¹ del monómero AAMPS y del monómero piridilo se conserva la banda del movimiento de deformación del enlace $\delta_{C=C}$ a 764 cm⁻¹. En el rango de 3061 cm⁻¹ a 2847 cm⁻¹ se encuentran las bandas de absorción polimérica.

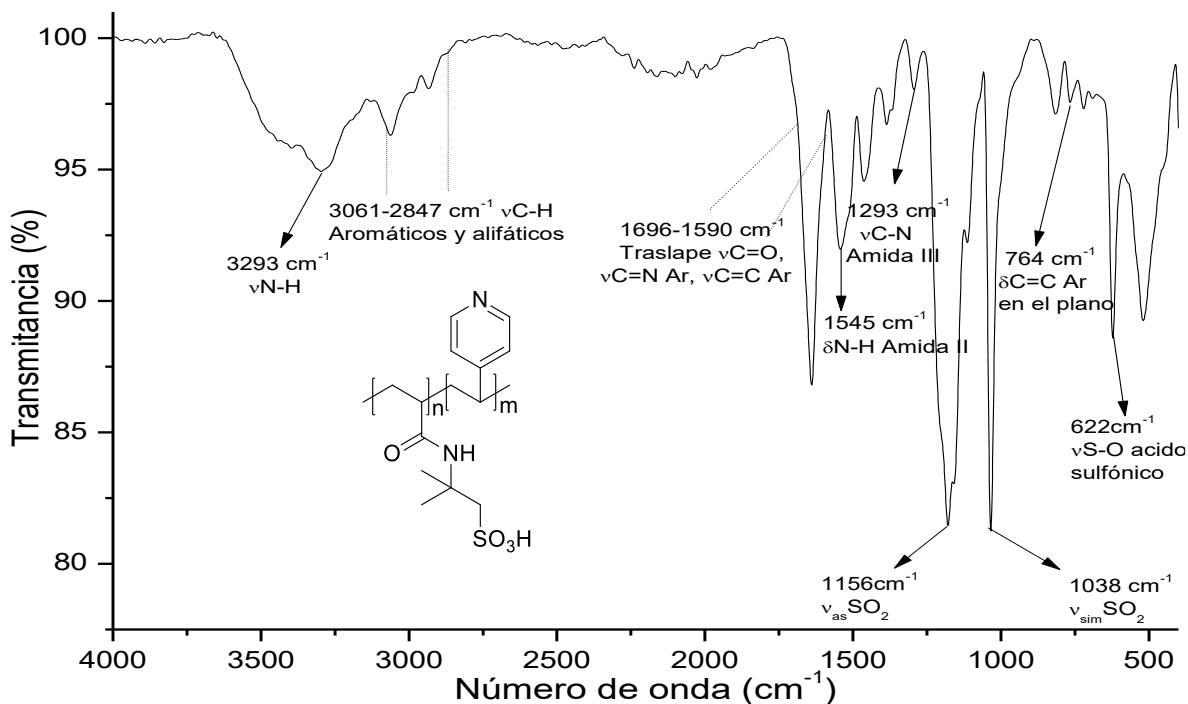


Figura 1.14 Espectro FT-IR del copolímero poli(4-VP-co-AAPMS).

1.3.13 RMN-¹H del poli(4-VP-co-AAPMS)

En el espectro de RMN-¹H del polielectrolito poli(4-VP-co-AAPMS) que se muestra en la Figura 1.15 se observan señales anchas características de los polímeros. En un rango de 7.1 a 8.9 ppm se encuentran las señales que corresponden a los 4 protones del anillo aromático. En el rango de 2.44 a 3.75 ppm se encuentran las señales asignadas a los protones del fragmento etileno del monómero AAPMS y del metino de la cadena alifática. Finalmente, a un desplazamiento que va de 0.57 a 2.38 ppm se encuentra una señal correspondiente al traslape de los protones de la cadena alifática del polímero, del grupo metilo de la unidad monomérica AAPMS y del iniciador.

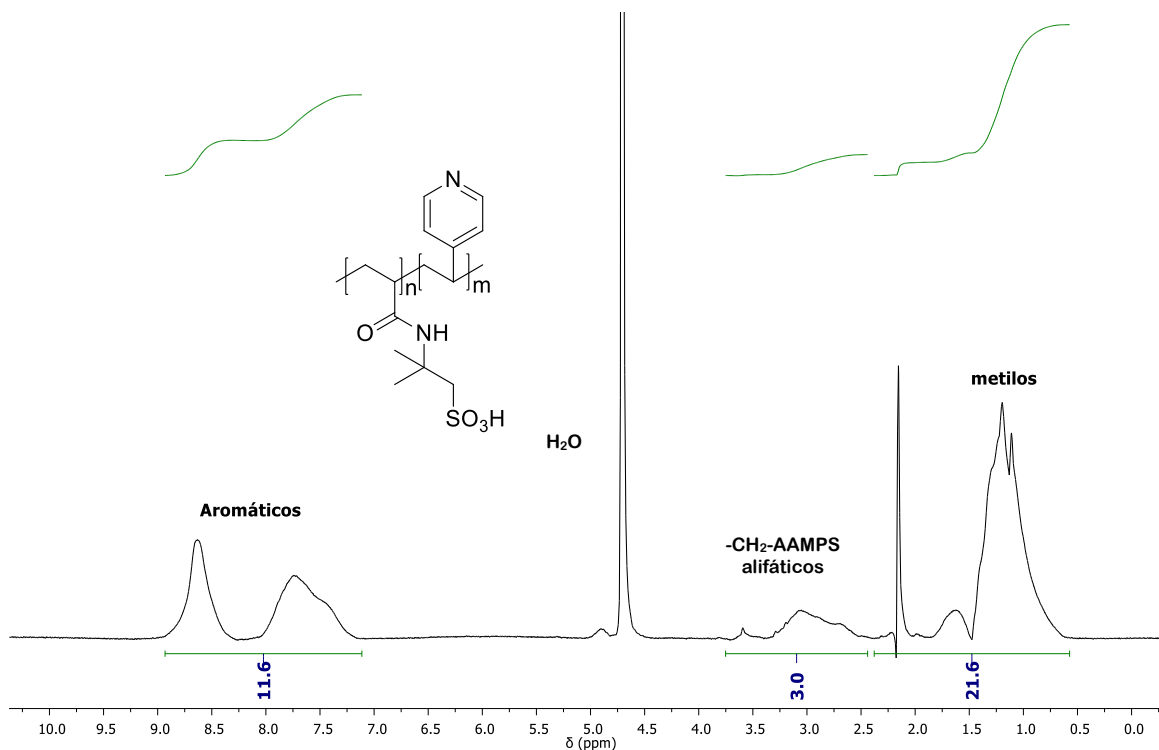


Figura 1.15 Espectro de RMN-¹H a 400 MHz del poli(4-VP-co-AAMPS) en D₂O.

La proporción de unidades monoméricas que conforman la cadena polimérica se realiza mediante el análisis del espectro de RMN-¹H, relacionando el valor de la integral de los 4 protones aromáticos con respecto a la integral de los protones alifáticos de la cadena principal y el grupo -CH₂- de la unidad monomérica AAMPS. De esta manera se observa que, a lo largo de la cadena hay tres unidades de 4-VP por cada unidad de AAMPS. Finalmente, en este espectro no se determinó el peso molecular debido al traslape de las señales del grupo terminal con la cadena alifática.

Análisis termogravimétrico TGA

La Figura 1.16 muestra los termogramas obtenidos para los polielectrolitos sintetizados. Para el poli(AAMPS) se encontró una estabilidad térmica menor que para los homopolímeros poli(2-VP) y poli(4-VP). Los polímeros poli(2-VP) y poli(4-VP) son estables hasta la temperatura de 300 °C para el poli(4-VP) y 330 °C para poli(2-VP), la degradación es en una sola etapa con una pérdida en peso del 89% en peso, indicando la descomposición de toda la estructura del polímero. Para el

polielectrolito poli(AAMPS) la primera pérdida significativa de masa fue a 170 °C con una pérdida en peso del 18%, que corresponde a la pérdida de los metilos en la unidad monomérica, posteriormente a 330 °C se observa una segunda pérdida que corresponde al 60% de la masa inicial, dicha pérdida corresponde a la ruptura de la cadena polimérica, finalmente el porcentaje de carbón residual al finalizar el tratamiento a 900 °C es de 8%.

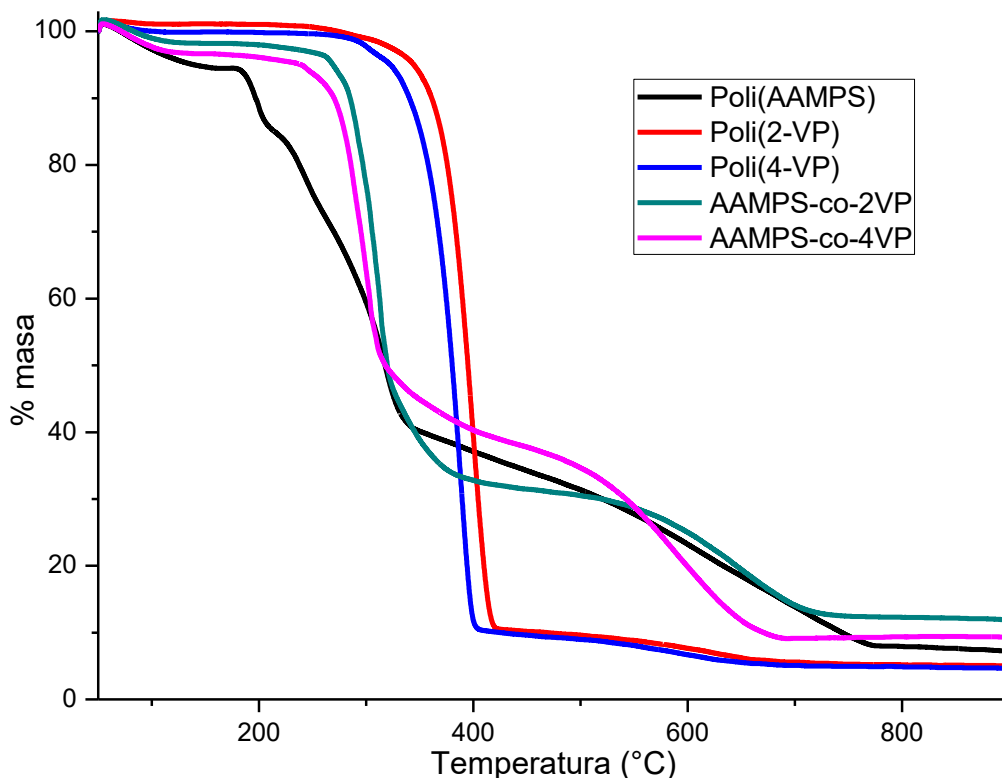


Figura 1.16 Termogramas de los polielectrolitos con grupos sulfónico y piridilo sintetizados.

En el caso de los copolímeros se observó mayor estabilidad térmica que el poli(AAMPS) y menor que poli(4-VP) y poli(2-VP). Es decir, ambo copolímeros presentan estabilidad térmica intermedia entre los homopolímeros. En los termogramas de los copolímeros se observan la combinación de las pérdidas de masa que presentan los homopolímeros. La primera etapa corresponde a la pérdida de la unidad monomérica del AAMPS, a una temperatura de 260 °C, posteriormente existe una segunda pérdida de masa a 300 °C, del 50% en peso, para el copolímero

que tiene 4-VP y del 70% para el copolímero de la 2-VP, la cual corresponde a la pérdida de la unidad monomérica proveniente de la respectiva VP.

1.4 Conclusiones

Se sintetizó un polielectrolito poliácido con grupos ácido sulfónico cuyo peso molecular en número es de 4549.14 g/mol. El polielectrolito tiene una baja estabilidad térmica ya que inicia su descomposición a 170 °C.

Con la polimerización de los isómeros de vinilpiridina se obtuvieron dos polielectrolitos polibásicos cuyos pesos moleculares calculados por RMN-¹H son de 2628.5 g/mol para el poli(2-VP) y 1892.52 g/mol para el poli(4-VP). Ambos polielectrolitos son de bajo peso molecular y térmicamente estables hasta una temperatura de 300 °C.

Se sintetizaron dos polianfolitos poli(2VP-co-AAMPS) y poli(4VP-co-AAMPS). El análisis de RMN-¹H muestra que ambos anfolitos tienen en su estructura mayor presencia de unidades monoméricas con grupos piridilo. El comportamiento térmico mostró que ambos polielectrolitos son térmicamente estables hasta 260 °C.

CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag

2.1 Marco teórico

2.1.1 Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia es el estudio de la materia a escala nanométrica desde el punto de vista de la física, química, biología y la ciencia de materiales. Los principales objetivos de esta disciplina es entender los nuevos fenómenos existentes, así como la predicción de propiedades novedosas en sistemas de tamaño nanométrico [46].

La palabra "nanotecnología" se usa para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala. Esto conduce a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman, quien planteo la posibilidad de manipular la materia átomo por átomo [47].

2.1.2 Nanoestructuras metálicas

Se define como nanoestructura a aquella estructura que mide 100 nm o menos en al menos una de sus dimensiones. Las nanoestructuras metálicas han sido de gran interés en los últimos años debido a sus propiedades únicas y aplicaciones en catálisis, biodetección, óptica, fotónica, electrónica y magnetismo, presentando un desempeño superior que sus homólogos en bulto. El desempeño de las nanoestructuras metálicas depende principalmente de su tamaño, forma, composición y estructura.

La investigación de las propiedades y el comportamiento de los nanomateriales relacionadas con su tamaño tiene potencial aplicación tecnológica [48]. De acuerdo con el número de dimensiones que se encuentren en la escala nanométrica, como se observa en la Figura 2.1 estos materiales se pueden clasificar en cuatro tipos [49]:

- 1) **De dimensión cero:** Las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, a ésta corresponden las nanopartículas, nanocúmulos, nanocristales y puntos cuánticos.
- 2) **De una dimensión:** Dos de las dimensiones de la nanoestructura se encuentran en la escala nanométrica y la tercera tiene una longitud variable, como es el caso de nanoalambres, nanorodillos y nanotubos.
- 3) **De dos dimensiones:** Dos de sus dimensiones tienen tamaño variable, la otra dimensión está en la nanoescala, mantiene su espesor en el orden de 1 a 100 nm como en el caso de las películas delgadas, grafeno y nanorecubrimientos.
- 4) **De tres dimensiones:** Son estructuras formadas por el ensamble de unidades nanométricas, como ejemplo están los polvos nanoestructurados.

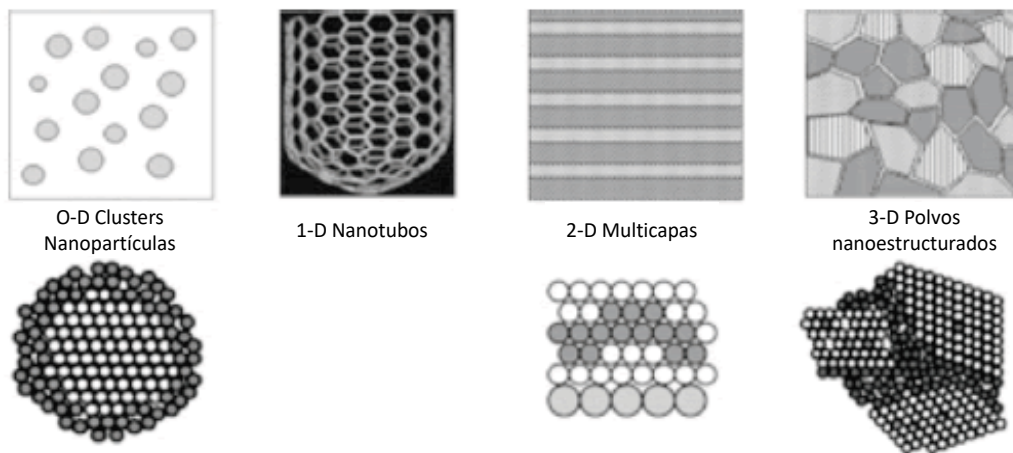


Figura 2. 1 Clasificación de nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica.

Las principales características de las nanopartículas son su forma, el tamaño y morfología. El aspecto clave de estos materiales son las propiedades fundamentales como la magnetización, el punto de fusión, la dureza, la reactividad química, la elasticidad, las propiedades ópticas y eléctricas entre otras, modificadas al reducir el tamaño de partícula hasta la escala nanométrica sin cambiar la composición química del material.

Las nanopartículas pueden presentarse como un aerosol, un coloide o una emulsión. En presencia de agentes químicos (tensoactivos), se puede modificar su

superficie y propiedades interfaciales, estos agentes pueden estabilizar por medio de coagulación o agregación mediante la conservación de carga de la partícula, dependiendo del crecimiento y el tiempo de vida de una nanopartícula se espera la obtención de composiciones complejas.

Las fuerzas de atracción (fuerzas de Van der Waals) entre dos nanopartículas son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia entre ellas, por lo tanto, en ausencia de una barrera para vencer esta atracción, las nanopartículas se atraen entre sí y coalescen. Debido a esto se requiere de un agente externo que pueda controlar el crecimiento de las nanopartículas formadas y evitar su coalescencia. Existen dos tipos de estabilización de nanopartículas que impiden la coalescencia, estos son: a) estabilización electrostática: que resulta de la repulsión coulombica entre las partículas causada por la doble capa eléctrica de los iones absorbidos en la superficie de la nanopartícula y los correspondientes contraiones. Las superficies metálicas generalmente son electrofílicas, por lo tanto, cualquier tipo de anión puede ser atraído hacia esta y es capaz de estabilizarlo, por ejemplo, los iones cloruro, citrato, hidróxido etc., y b) estabilización estérica: que es conseguida por la adsorción de una molécula de gran tamaño (polímeros u oligómeros) que actúan como barrera protectora sobre la superficie de la nanopartícula. De este modo las nanopartículas permanecen separadas una de la otra por efecto de la cadena polimérica, evitando la aglomeración [50]. Ambos procesos se ilustran en la Figura 2.2.

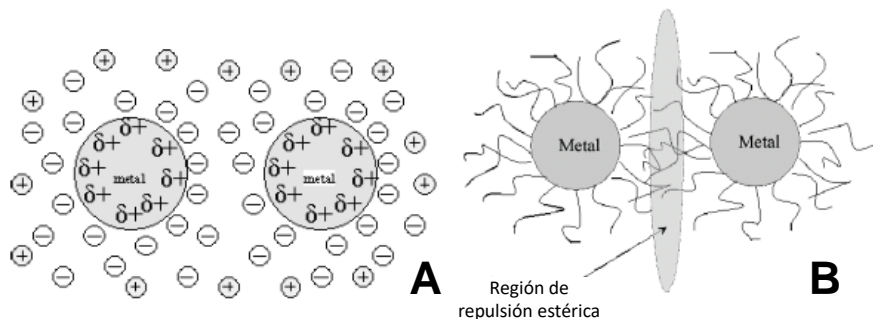


Figura 2.2 Estabilización de nanopartículas: a) Estabilización electrostática y b) Estabilización estérica.

Los polielectrolitos son macromoléculas que estabilizan las nanopartículas por medio de repulsiones electrostáticas y efectos estéricos. Sus grupos ionógenos forman un campo electrostático alrededor de ellas y la cadena polimérica crea impedimento estérico que impide la aglomeración y coalescencia.

La síntesis de nanopartículas suele agruparse en dos categorías [49]: De arriba hacia abajo (Top-down) que agrupa a los métodos de preparación de nanomateriales que consiste en la división de sólidos en bulto a proporciones cada vez más pequeñas hasta alcanzar tamaños nanométricos. La segunda categoría es de abajo hacia arriba (Bottom-up) la cual consiste en la fabricación de nanomateriales a través del ensamblaje de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución, este enfoque es más popular para la síntesis de nanopartículas [51]. Existen diferentes procedimientos químicos basados en el método de síntesis de abajo hacia arriba siendo los más comunes sol-gel, pirólisis, precipitación química, método solvotermal, método micelar y el método coloidal.

Los coloides son mezclas que no exhiben propiedades de una suspensión ni de una solución verdadera. Están constituidos por un conjunto de partículas finas dispersadas en una fase continua o dispersante. Los coloides poseen propiedades como la capacidad de dispersar un haz de luz que incide a través de ellos y el movimiento browniano. Estas propiedades son debidas a que el tamaño de las partículas en una solución coloidal suele oscilar de 1 a 100 nm, por ello el método coloidal es un método eficiente para la producción de nanopartículas utilizando como precursores sales que tengan el metal a reducir en presencia de agentes reductores (o bien, por vía radioquímica o electroquímica) y en presencia de un agente estabilizador. Muchos coloides son estabilizados por adición de un material que cubre a las nanopartículas suspendidas y evita su aglomeración. El agente estabilizador debe presentar alta solubilidad y cumplir con dos funciones: primero realizar la pasivación de la superficie de las nanopartículas, es decir evitar su crecimiento de forma no controlada e inducir repulsión entre las nanopartículas. Existe una gran variedad de agentes estabilizantes entre los que se encuentran: extractos de plantas y moléculas fisiológicas, microorganismos y bacterias,

moléculas orgánicas, ácidos orgánicos y sus sales, liposomas, complejos metálicos y polímeros. La síntesis coloidal de las nanopartículas metálicas generalmente implica la reducción química de iones metálicos. Para ello comúnmente se utilizan agentes reductores como la hidracina y el borohidruro de sodio. Estos son sustancias químicas altamente reactivas y tóxicas que exponen posibles riesgos ambientales y biológicos por lo cual su uso tiende a ser suprimido. Los polielectrolitos pueden ser agentes reductores efectivos y constituyen una alternativa al uso de hidracina y borohidruro de sodio [52].

2.2 Antecedentes

2.2.1 Estabilización de nanopartículas con polielectrolitos

Para estabilizar las nanopartículas individuales, se deben utilizar agentes protectores, éstos deben cumplir los siguientes requisitos:

- ✓ Ser solubles en diferentes disolventes.
- ✓ Tener buena interacción con la superficie del metal.
- ✓ Tener buena interacción con el precursor metálico

Los polímeros comúnmente usados hasta ahora para estabilizar nanopartículas metálicas son la poli(vinilpirrolidona), el poli(etilenglicol) y sus copolímeros [53], con estos polímeros la estabilización del metal coloidal ocurre debido a efectos estéricos. Mientras que los polielectrolitos son de especial interés por la presencia de grupos iónicos y su solubilidad en agua. Los polielectrolitos combinan los efectos de estabilización estérica y electrostática y por lo tanto, estabilizan las partículas metálicas coloidales de manera más eficiente [53].

Recientemente se demostró que algunos polielectrolitos ácidos pueden actuar como agentes reductores y como estabilizadores de nanopartículas metálicas. También se han obtenido nanopartículas esféricas de oro utilizando polietilenimina lineal como agente reductor y estabilizador en soluciones acuosas con un pH menor a 7 y a temperaturas mayores a 70°C [54]. Estudios recientes con el poli(clorhidrato de alilamina) han mostrado su ensamblaje como películas

ultrafinas que debido a su composición, morfología superficial y la reactividad controlan el tamaño y morfología de las nanopartículas metálicas [55]. Los polielectrolitos que contienen grupos ácido arsónico, como el ácido poli(*o*-AAFA) y el ácido poli(*p*-AAFA) [52] también son capaces de formar nanopartículas estables de oro en solución acuosa.

Se pueden encontrar en la literatura una gran variedad de métodos de síntesis química. También se ha estudiado la aplicación de diferentes polielectrolitos en la síntesis de nanopartículas metálicas por el método coloidal. Los estudios realizados muestran que diferentes polielectrolitos con grupos ácido fosfónico (a), ácido arsónico (b, c) [52] y ácido sulfónico (d, e) [56] son capaces de realizar la reducción de iones metálicos y la formación de nanopartículas metálicas estables, las cuales son obtenidas con tamaño y forma controlados, las estructuras de estos polielectrolitos se muestran en la Figura 2.1.

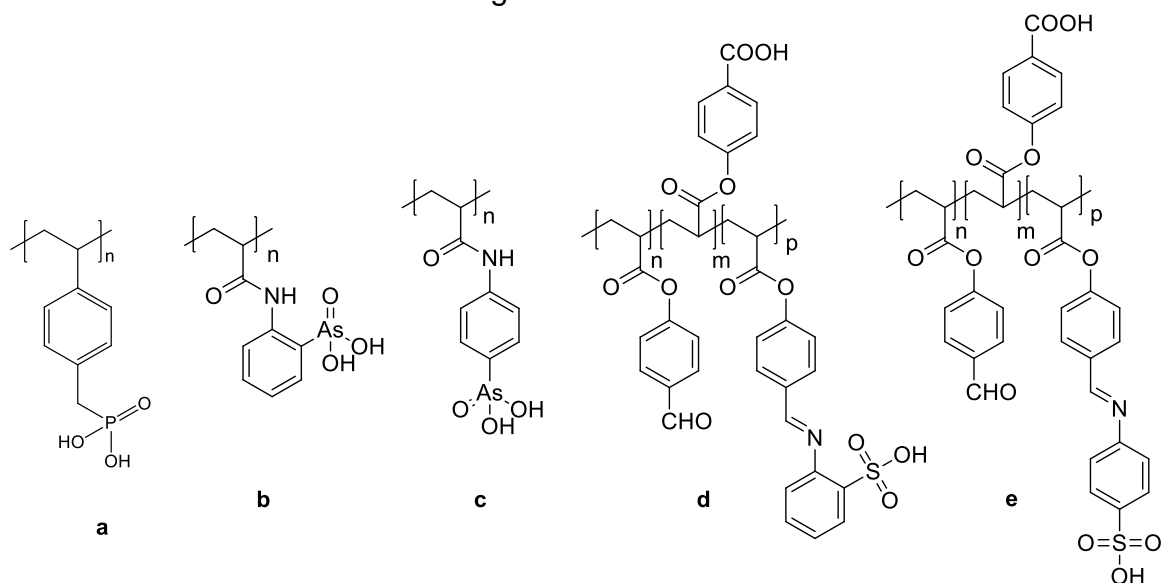


Figura 2.3 Polielectrolitos para la síntesis de nanopartículas metálicas.

La literatura reporta que partículas de poliestireno incorporadas al poli(metilfenilsilano) mediante polimerización en emulsión y en presencia de sales metálicas conducen a la formación de nanopartículas metálicas en la superficie del polímero. Las nanopartículas metálicas se formaron debido a la reducción de iones metálicos, acompañada por la oxidación del poli(metilfenilsilano). La interacción

entre la superficie de la partícula de polímero y los iones metálicos juega un papel importante en la formación de la nanopartícula de metal [57].

2.3 Desarrollo experimental

2.3.1 Síntesis de nanopartículas de Ag estabilizadas con polielectrolitos

La síntesis de nanopartículas metálicas en presencia del polielectrolito ácido y polianfolitos se realizó por el método coloidal y se monitoreo su evolución por espectroscopía UV-Vis para observar la banda de la resonancia del plasmón superficial (SPR), ya que al incidir una onda electromagnética sobre la superficie de una partícula metálica, ésta tendrá una cierta profundidad de penetración. Debido a esto, sólo los electrones superficiales tienen interacción con dicha onda dando como resultado una oscilación colectiva de electrones. La diferencia de carga que se genera sobre los bordes de las partículas crea una oscilación dipolar de electrones con cierta frecuencia, que en metales nobles se sitúa en la región Visible.

La síntesis de las nanopartículas de Ag se realizó mediante el método coloidal y se utilizaron las siguientes soluciones acuosas: 1) Solución de los polielectrolitos poli(AAMPS), poli(2-VP-co-AAMPS) y poli(4-VP-co-AAMPS) con una concentración de 1000 ppm disueltos en una solución de NaOH 0.01M y 2) Solución de nitrato de plata (AgNO_3) con una concentración 1×10^{-3} M.

Se realizaron pruebas previas para verificar si los polielectrolitos pueden ser buenos agentes reductores de nanopartículas obteniendo un resultado favorable para la síntesis de nanopartículas de plata. El procedimiento consistió en mezclar 3 mL de la solución precursora con 1 mL de la solución del polielectrolito (proporción 3:1) se agitó ligeramente la solución y se monitoreó desde el primer minuto de reacción y a diferentes intervalos de tiempo con la técnica de espectroscopía UV-Vis.

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Formación de nanopartículas de Ag utilizando polielectrolitos con grupos ácido sulfónico y piridilo.

En la Figura 2.4 se muestra la evolución de los espectros UV-Vis de las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag obtenidas en presencia de los polielectrolitos poli(AAMPS), poli(2-VP-co-AAMPS) y poli(4-VP-co-AAMPS) sin utilizar agente reductor. En la misma figura se presentan las fotografías de las soluciones coloidales. En general se encontró que con los polielectrolitos con grupos ácido sulfónico la reducción de iones Ag^+ es lenta y que la banda de la resonancia de plasmón superficial de las NPs-Ag es muy ancha.

En el caso del polielectrolito poli(AAMPS) (Figura 2.4 a) la banda de absorción debida a la resonancia de plasmón superficial de NPs-Ag fue detectada a partir de los 12 días de reacción a una longitud de onda de 433 nm, la presencia de tal banda es evidencia de la formación de nanopartículas de Ag, indicando que el polielectrolito es capaz de reducir a los iones Ag^+ . Con el transcurso del tiempo de reacción, la intensidad de la banda aumentó progresivamente, alcanzando la intensidad máxima a los 45 días de reacción sin mostrar cambio en la longitud de onda. El aumento en la intensidad se debe a que a medida que transcurre la reacción la concentración de NPs aumenta, este proceso se detiene hasta que se consumen todos los iones plata. Debido a que no se presentó desplazamiento en la posición del máximo de la banda de SPR se puede considerar que la forma y tamaño promedio de las NPs de Ag se mantiene constante durante el tiempo de reacción.

La Figura 2.4 b) muestra los espectros UV-Vis de la solución coloidal del poli(2-VP-co-AAMPS) y AgNO_3 en proporción 1:3. De manera similar que con el poli(AAMPS), la primera evidencia de la formación de Ag-NPs se observó hasta los 12 días de reacción cuando el espectro presentó una banda de absorción en 438 nm correspondiente a la resonancia de plasmón superficial de Ag-NPs, la solución coloidal presentaba un color amarillo claro. Con el transcurso del tiempo de reacción se observó el aumento en la intensidad de la banda de la SPR, lo cual indica que el

polianfolito reduce a los iones de plata conduciendo a un proceso de formación de nanopartículas. A los 28 días de reacción comienza a observarse una nueva banda de absorción a 387 nm atribuida a la variación en el tamaño o forma de las nanoestructuras que se han formado. Con el aumento en el tiempo de reacción (después de 28 días), la banda observada a 438 nm se desplaza aproximadamente 9 nm hacia mayores longitudes de onda y después de 45 días mantuvo su posición en 447 nm indicando que el tamaño promedio y la forma de las nanopartículas no cambian al transcurrir el tiempo de reacción.

Finalmente, en la síntesis de Ag-NPs utilizando el polianfolito poli(4-VP-co-AAMPS) se observó que el color amarillo de la solución coloidal se intensificó durante el tiempo de reacción. La Figura 2.4 c) muestra los espectros UV-Vis de la solución coloidal 1:3, en ellos se puede observar que a los 9 días de reacción se forma una banda debida a la SPR de Ag-NPs a 438 nm, después de transcurrir 24 días de reacción se observa que hay una nueva banda de absorción a 385 nm que se atribuye también a la variación en el tamaño o forma de las nanoestructuras que se han formado. Al transcurrir 32 días del inicio de la síntesis de las nanopartículas se observa que la banda principal de SPR se desplazó hasta una longitud de onda de 453 nm, además se encontró que la intensidad de la banda aumenta progresivamente con el tiempo de reacción alcanzando su máximo valor a los 45 días de reacción.

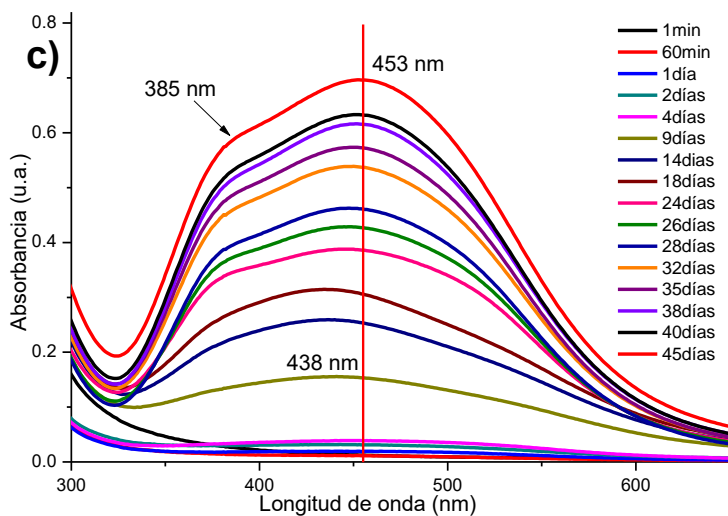
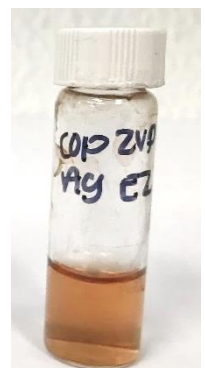
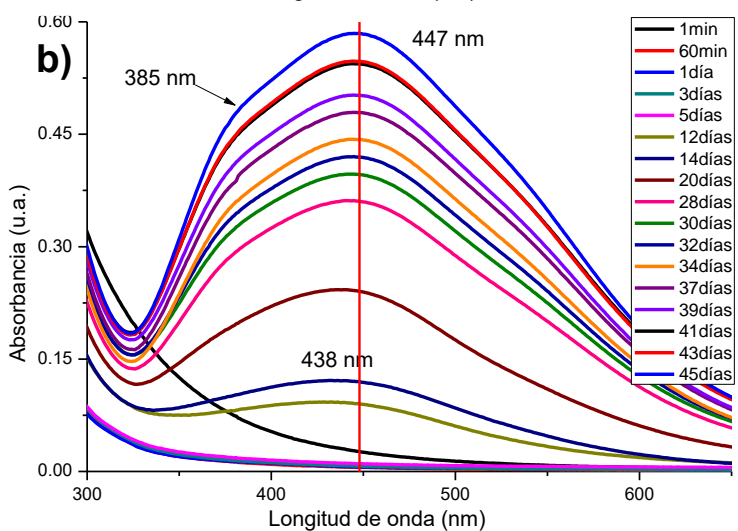
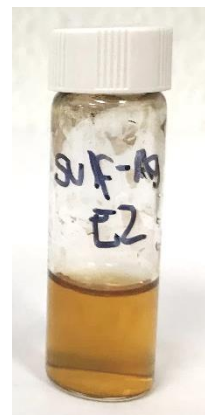
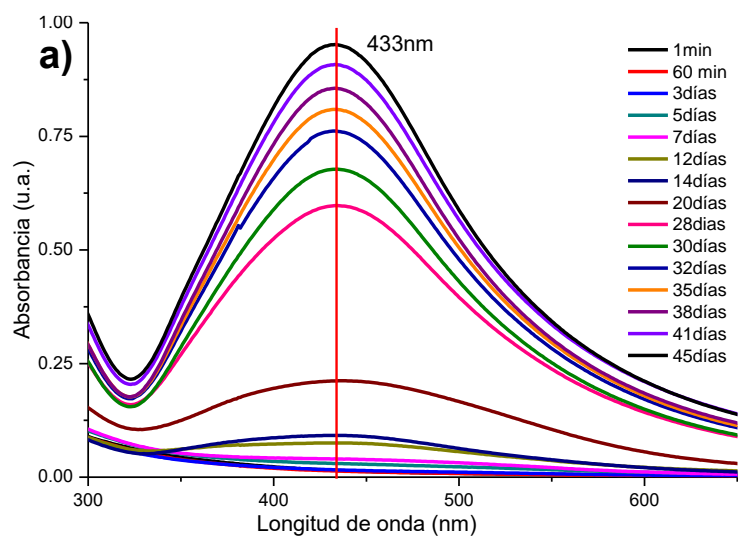
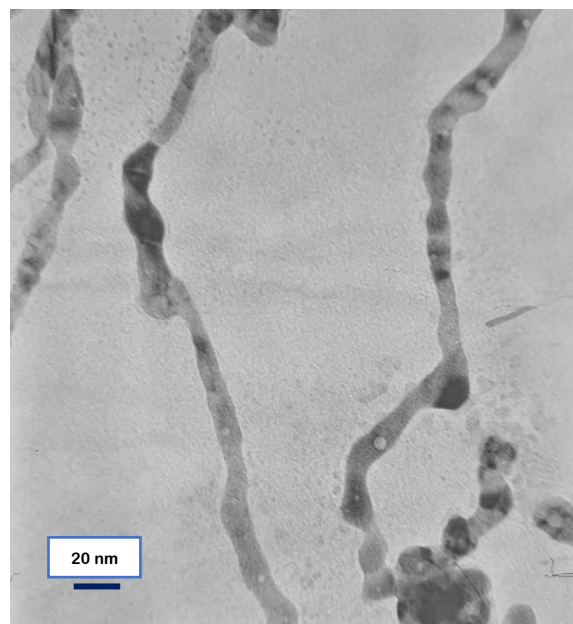
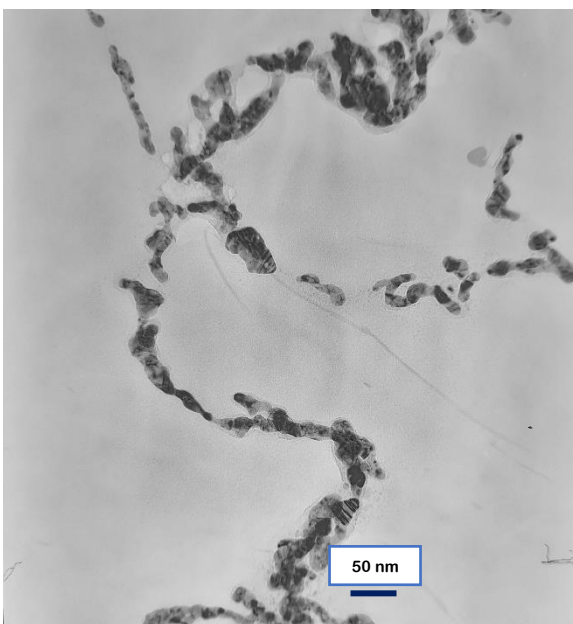
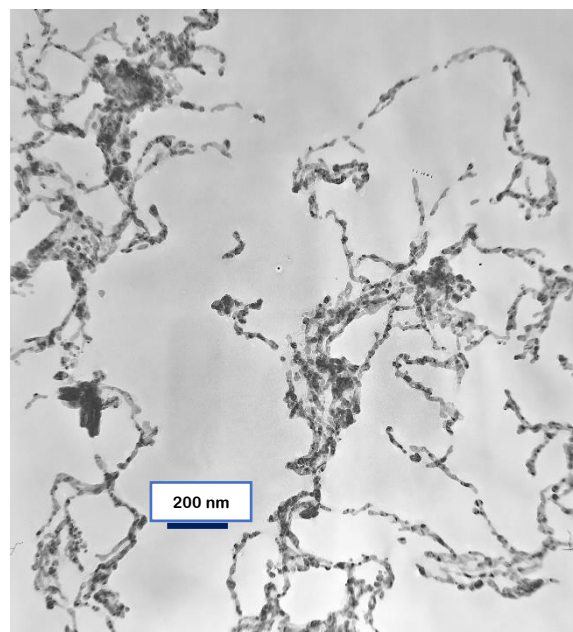
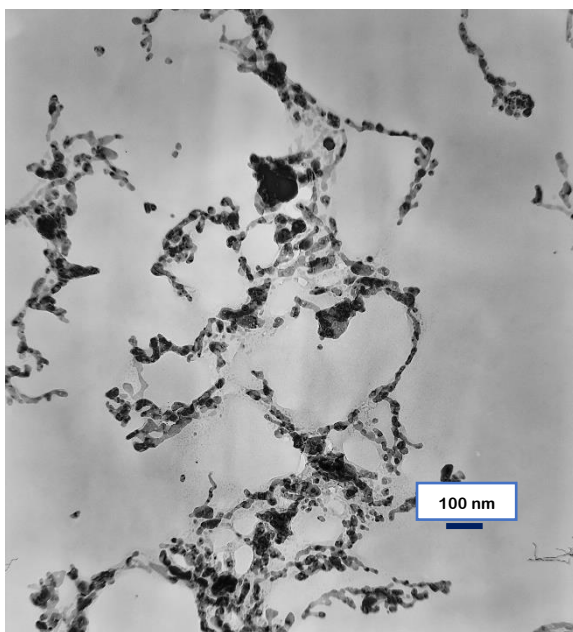


Figura 2.4 Espectros UV-Vis de la evolución temporal de las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag en relación 1:3, polielectrolito:AgNO₃ estabilizadas con los polielectrolitos: a) poli(AAMPS), b) poli(AAMPS-co-2VP) y c) poli(AAMPS-co-4VP).

La Figura 2.5 muestra algunas imágenes de TEM de las Ag-NPs obtenidas con el polielectrolito ácido poli(AAMPS) en la solución 3:1, AgNO_3 :poli(AAMPS) a los 45 días de reacción. Las imágenes confirman la obtención de Ag-NPs y, de acuerdo a la clasificación de las nanoestructuras, se obtuvieron Ag-NPs con dimensiones 1-D, ya que la longitud de los nano hilos no se encuentra dentro de la escala nanométrica. En el análisis de las imágenes se encontró que el diámetro de los nano hilos es variable y está entre 6.3 y 20 nm a lo largo de la nanoestructura.



2.5 Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de Ag con los polielectrolitos poli(AAMPS), poli(2-VP-co-AAMPS) y poli(2-VP-co-AAMPS), los cuales son capaces de reducir los iones Ag^+ a Ag^0 , evitando utilizar un agente reductor. Además, los polielectrolitos son buenos agentes estabilizadores de las nanoestructuras de Ag.

Las imágenes de TEM revelan la obtención de nano hilos de Ag, por lo tanto son nanoestructuras de tipo 1-D, ya que una de sus dimensiones no está dentro de la escala nanométrica. Los nano hilos estabilizados con el polielectrolito ácido poli(AAMPS) tienen diámetro variable de 6.3 a 20 nm a lo largo de su estructura.

CAPÍTULO 3. REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES UTILIZANDO POLIELECTROLITOS CON GRUPOS PIRIDILO

3.1 Marco teórico

3.1.1 Definición de agua residual

Se consideran aguas residuales aquellas aguas cuya composición y calidad han sido modificadas negativamente por actividades antropogénicas y que por su condición requieren un tratamiento previo, antes de ser reusadas, vertidas a un cuerpo natural de agua o descargadas al sistema de alcantarillado [58].

Los componentes del agua residual se pueden clasificar, según los métodos de tratamiento [59], en :

1) Sustancias insolubles separables físicamente:

- a) Materias grasas flotantes: grasas, hidrocarburos, alquitranes, aceites. Estas sustancias provocan olor y sabor desagradables, ensucian las instalaciones de tratamiento, pueden producir la muerte de peces por asfixia (recubren las branquias) y de gran variedad de algas e insectos acuáticos.
- b) Materias sólidas en suspensión: arenas, óxidos, hidróxidos, pigmentos, azufre coloidal, látex, fibras, etc. Pueden requerir coagulación-floculación para ser eliminadas.

2) Sustancias orgánicas separables por adsorción: colorantes, detergentes, macromoléculas y compuestos fenólicos.

3) Sustancias separables por precipitación:

- a) Metales: hierro, cobre, zinc, níquel, berilio, titanio, aluminio, plomo, mercurio y cromo, los cuales precipitan en un rango determinado de pH. Estos metales pueden llegar a estar implicados en ciclos

bioquímicos complejos. Sulfitos, fosfatos, sulfatos y fluoruros: pueden ser precipitados por adición de cationes apropiados.

- b) Sustancias que pueden precipitar en forma de sales insolubles de hierro o en forma de complejos: sulfuros, fosfatos, cianuros y sulfocianuros. El cianuro impide las reacciones de oxidación del fósforo.
- 4) **Sustancias separables por desgasificación:** ácido sulfhídrico, amoníaco, alcoholes, fenoles y sulfuros.
- 5) **Sustancias que necesitan una reacción de oxidación-reducción:** cianuros, cromo hexavalente, sulfuros, cloro y nitritos.
- 6) **Ácidos y bases:** Ácidos clorhídrico, nítrico, sulfúrico y fluorhídrico.
- 7) **Bases diversas:** Compuestos que pueden concentrarse por intercambio iónico o por ósmosis inversa.
- 8) **Sales de ácidos y bases fuertes:** compuestos orgánicos ionizados (intercambio iónico) o no ionizados (ósmosis inversa).
- 9) **Sustancias que se eliminan mediante tratamiento biológico:** Los tratamientos biológicos a partir de azúcares, proteínas y fenoles comienzan con la aplicación de estas moléculas a microorganismos y después de la fase de adaptación, se aplican a compuestos orgánicos como el fenol, la anilina y ciertos detergentes para su eliminación.

Las características de las aguas residuales pueden ser evaluadas a través de diferentes parámetros como: sólidos totales, sólidos suspendidos, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), nitrógeno total (orgánico, amoniacal, nitritos o nitratos), fósforo total (orgánico e inorgánico), pH, conductividad, color, etc.

La presencia de colorantes en cuerpos de agua, aún a bajas concentraciones, es indeseable debido a que el color es un indicador importante de contaminación. Además afectan significativamente la actividad fotosintética debido a que reduce la penetración de la luz, los colorantes también son tóxicos para los organismos vegetales y animales incluyendo al ser humano [60]. El agua residual

de una industria textil es fuertemente coloreada, deficiente en nutrientes y con una baja presencia de microorganismos. Estas aguas residuales, son generalmente de naturaleza alcalina, con un elevado valor de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y de demanda química de oxígeno (DQO) [61].

3.1.2 Efluentes de la industria textil

Colorantes

Un colorante es una sustancia que absorbe distintas longitudes de onda dentro del espectro de la luz visible. Los colorantes se fijan en los materiales dándoles coloración de forma estable y, no suelen ser alterados por factores como la luz, los oxidantes, el agua, etc. La parte de una molécula responsable del color, es decir, que se absorba a determinadas longitudes de onda del espectro visible, se denomina cromóforo. Otros grupos de átomos en los colorantes son llamados auxócromos, y tienen la función de intensificar el color de una sustancia. Además, por ser grupos polares, los auxócromos aumentan la solubilidad del colorante en agua y favorecen su unión a las fibras.

Clasificación

La clasificación química de los colorantes orgánicos se basa en el grupo cromóforo. Por ejemplo, colorantes azo, antraquinonas, etc. En aquellos que poseen más de un grupo cromóforo prevalece el más frecuentemente encontrado en los colorantes. Por ejemplo, el amarillo algol 8G es una combinación de antraquinona y cianina, y se clasifica dentro de las antraquinonas. También hay colorantes poliméricos donde el cromóforo se repite, por ejemplo, los condensados de antraquinonas o los compuestos poli-azo; éstos se clasifican de acuerdo al monómero [62]. Los compuestos poliméricos disminuyen la solubilidad en agua, aumentan la intensidad del color y oscurecen el tono, porque aumentan la conjugación y de ahí, que el rango de absorción de luz en el visible es mayor [63].

a) Colorantes directos

Aquellos que contienen grupos polares (RNH_3^+ , RSO_3^- , etc.), son aplicables directamente en solución y se adhieren a las fibras por interacciones electrostáticas o por la formación de sales. Por costumbre se conocen como colorantes directos aquellos de naturaleza aniónica que tienen especial afinidad por fibras celulósicas, en este grupo se encuentran:

- **Colorantes ácidos:** los aniónicos solubles en agua que contienen grupos ácidos como: $\text{R-SO}_3\text{H}$, $\text{R-CO}_2\text{H}$, R-OH (fenólicos) y por lo tanto pueden teñir fibras como la seda, la lana y la poliamida, fijándose por formación de sales.
- **Colorantes básicos:** los catiónicos solubles en agua con grupos básicos como aminas primarias, secundarias y terciarias tienen afinidad por las fibras con grupos ácidos como las de lana, seda, poliacrilonitrilo etc. Las fibras celulósicas pueden ser teñidas con colorantes básicos, pero para fijarlos es necesario pre-tratar la fibra con una sustancia ácida.
- **Colorantes directos o sustantivos:** tienen como grupos polares las sales sódicas, potásicas o de amonio en un sustituyente ácido sulfónico en la estructura. Presentan estructuras alargadas que se adaptan paralelamente a las fibras celulósicas (algodón, lino) a la cual se mantienen unidos por puentes de hidrógeno (colorantes directos simples).

b) Colorantes dispersos

Son sustancias poco solubles en agua, pero solubles en disolventes orgánicos y tienen afinidad hacia las fibras sintéticas no polares como el poliéster. Se aplican a partir de una suspensión acuosa, casi coloidal, con la ayuda de agentes dispersantes, generalmente jabones, que se conocen como "Dye Carriers"; la fibra extrae el colorante de la dispersión y forma una solución sólida.

c) Colorantes tipo azo

Estos colorantes son los más empleados en la industria textil. Se caracterizan por su grupo funcional cromóforo que está representado por $-N=N-$. En esta clase destacan tres familias: monoazo, diazo y triazo; cada una de ellas existe con diferentes propiedades. Pueden ser: ácidos, básicos, reactivos, directos, dispersos y pigmentos, siendo los colorantes monoazo dispersos los que mayor consumo tienen debido a que se usan para teñir fibras e hilos de poliéster, acetato, nylon y acrílico

d) Colorantes transferidos

Pueden considerarse una variante de los dispersos. Se usan en procesos en los cuales el color es transferido de un sustrato inerte (papel) que los contiene, al tejido por simple contacto, calentando la superficie del sustrato (papel) de modo que el colorante sublima y se adsorba sobre la fibra y luego se difunda en ella formando una solución sólida. Generalmente se utilizan los colorantes dispersos de media y baja energía. Algunos colorantes de estructura simple subliman incluso por debajo de 130°C o son arrastrados con vapor a presión atmosférica. Este proceso es aplicable a la mayoría de fibras sintéticas o artificiales que pueden teñirse con colorantes dispersos.

e) Colorantes reactivos

Bajo este nombre se engloban aquellos que poseen en su molécula un grupo reactivo que se une a la fibra mediante enlaces covalentes formando éteres o aminas. En estos casos se aprovechan los grupos hidroxilo del algodón y de la lana o el grupo amino de la lana y seda. Estos grupos reactivos contienen generalmente halógenos que reaccionan con los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$ de la fibra. Este es el caso de los colorantes que utilizan como grupos enlazantes a la fibra, derivados heterocíclicos nitrogenados como 2,3-dicloroquinoxalina, entre otros.

3.1.3 Constitución química de los colorantes

El color de una sustancia se asocia a la energía involucrada a las transiciones electrónicas que pueden sufrir los electrones en sus átomos o en enlaces de las moléculas que lo constituyen. Tal energía debe corresponder a la longitud de onda de alguna zona de la región visible en la escala de las radiaciones electromagnéticas. Si consideramos los colorantes orgánicos, prácticamente todos presentan en su estructura molecular un sistema de dobles enlaces conjugados: $A=C-(C=C)_n-B$, que conforman la cadena cromófora; A y B pueden ser átomos diferentes al carbono: nitrógeno, oxígeno, halógenos, azufre y metales. De manera similar, el color de ciertos compuestos inorgánicos responde a una determinada deformación de su distribución electrónica.

La conjugación en la estructura de la molécula de un colorante determina su color. Es frecuente, pero no absoluto, que a medida que aumenta la conjugación se observa un efecto batocrómico (aumenta la longitud de onda de la absorción máxima, se intensifica el tono), tanto si el sistema es no iónico, por ejemplo un polieno: $R-(CH=CH)_n-CH=CH-R'$, o iónico como en el caso de una cianina:

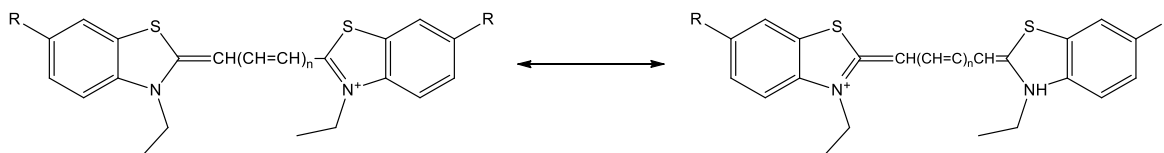


Figura 3.1 La conjugación en la estructura de una cianina.

Esta relación, entre la extensión de la conjugación y el máximo de absorción: λ_{max} , sugiere efectos direccionales y se asocian las diferentes bandas del espectro de un colorante a las orientaciones específicas en la polarización de la molécula, lo que ocurre como consecuencia de la conjugación.

3.2 Antecedentes

3.2.1 Polielectrolitos como materiales adsorbentes

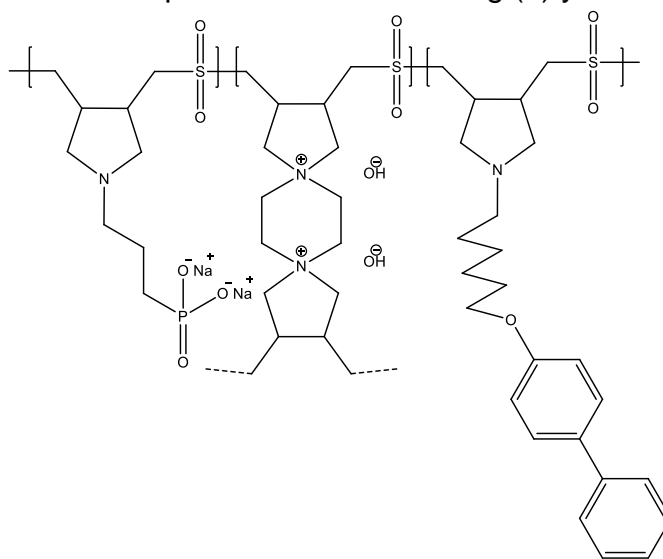
Existe un número importante de técnicas específicas destinadas a la eliminación del color de las aguas residuales. De todas ellas, las que más ampliamente se han utilizado en la industria textil hasta el momento son coagulación-floculación, adsorción con carbón activado, tecnologías de membrana y tratamiento con ozono [64].

La adsorción es uno de los métodos más usados para la remoción de colorantes textiles debido a su bajo costo y facilidad de operación. El carbón activado es el material más ampliamente utilizado como adsorbente en el tratamiento de agua residual textil debido a su eficiencia y bajo costo [9]. Algunos estudios han mostrado que diversos polielectrolitos poseen capacidades de adsorción superiores a las observadas en los adsorbentes convencionales y son una alternativa para la sustitución del carbón activado. Los polielectrolitos como el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico y el quitosano, son ejemplos de materiales poliméricos utilizados como adsorbentes. La adsorción con carbón activado ofrece altos porcentajes de remoción de colorante (cerca del 95%), pero tiene un costo elevado y sólo es reutilizable un cierto número de veces. Las moléculas voluminosas de colorante quedan adsorbidas fácilmente pero su desorción es difícil y la regeneración es realizada por pirólisis [65]. Existen algunos estudios sobre la regeneración del carbón activado utilizando otras técnicas como la oxidación húmeda o la irradiación con ultrasonido [66]. Todos estos procesos implican un elevado consumo energético. Por estas razones, el uso de carbón activado únicamente es apropiado para el tratamiento de pequeños volúmenes de efluente [67].

Los materiales poliméricos comienzan a sustituir al carbón activado en la remoción de contaminantes como los colorantes textiles, debido a la amplia gama de funcionalidades químicas que poseen y a la facilidad con que pueden ser regenerados. Estudios realizados sobre el ácido polimetacrílico muestran que este

posee una capacidad de adsorción de $169.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en la adsorción del azul de metileno y de $102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en la adsorción del amarillo básico 28 [14]. Se ha reportado el uso de la resina de epíclorohidrina-co-dimetilamina como adsorbente, teniendo una capacidad de adsorción máxima de $68.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ del azul reactivo 14 [31]. Kaner *et.al.* reportó la síntesis de polielectrolitos con grupos sulfónico cuya capacidad de adsorción de diferentes colorantes catiónicos oscila entre 100 y $160 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. De este modo, los polielectrolitos constituyen una buena alternativa como materiales adsorbentes útiles en la remoción de colorantes textiles. Recientemente nuestro grupo de trabajo reportó el uso de polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico para la adsorción de colorantes textiles catiónicos. Los resultados mostraron que estos polielectrolitos y macroelectrolitos poseen elevada capacidad de adsorción (entre el 90 y 92%) y también pueden ser empleados como floculantes de colorantes textiles presentes en agua residual mejorando su calidad [13].

La capacidad de adsorción de los grupos ácido fosfónico también ha sido estudiada. Recientemente se sintetizó mediante copolimerización un polianfolito de hidrocloreuro de ácido [(dialilamino)propil]fosfónico y cloruro de *N,N*-dialil-1-[6-(bifenil-4iloxi)]hexilamonio para capturar iones metálicos tóxicos y contaminantes orgánicos. Los resultados de la adsorción muestran una remoción del 80% de colorante azul de metileno. Además este material (Figura 3.2) mostró notable eficacia en la adsorción competitiva de la mezcla Hg (II) y el colorante [68].



Recientemente se ha reportado el diseño y síntesis de polielectrolitos mediante modificación química del quitosano, así como, macroelectrolitos de peso molecular controlado. Ambos materiales poseen grupos sulfónico y fueron utilizados en la recuperación de colorantes textiles y en el saneamiento de agua residual de la industria textil mejorando significativamente la calidad del agua; disminuyendo la demanda química de oxígeno, la demanda bioquímica de oxígeno, los sólidos suspendidos etc. Los dos materiales presentan una excelente capacidad de adsorción ($a_m > 400$ mg/g) para colorantes básicos debido a que los polielectrolitos y macroelectrolitos poseen grupos ácidos en su estructura [13]. Los polielectrolitos derivados del quitosano también poseen capacidades de adsorción de hasta 476 mg/g de colorantes ácidos [69]. En la literatura se reporta también el uso de esponjas de quitosano para la adsorción del colorante rosa de bengala con capacidad de hasta 601.5 mg/g [70].

Se han propuesto materiales basados en ciclodextrinas para la adsorción simultánea de metales y colorantes catiónicos [71]. Los estudios realizados con ciclodextrinas reticuladas con ácidos carboxílicos en el tratamiento de aguas con iones metálicos como Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} reportan que el porcentaje de adsorción de estos metales fue superior al 99% siguiendo el mecanismo de adsorción que involucra intercambio iónico, interacciones electrostáticas y precipitación [72]. En otro estudio realizado con un adsorbente trifuncional de quitosano-EDTA- β -ciclodextrina se reporta la adsorción de metales tóxicos y microcontaminantes orgánicos en aguas residuales, observando buena capacidad de adsorción para Pb^{2+} y Cd^{2+} con valores de 0.803 mmol/g, 1.258 mmol/g respectivamente [73].

Una de las estrategias empleadas para mejorar las propiedades adsorptivas de los polielectrolitos es la formación de materiales compuestos y mezclas de polímeros para optimizar algunas de sus características como la biocompatibilidad, bajo costo y disponibilidad inmediata. Sin embargo, el uso de biopolímeros como adsorbentes tiene algunos inconvenientes como la disminución del área superficial específica, sus propiedades mecánicas y menor solubilidad en agua [74]. Recientemente se han evaluado mezclas de xantano con ácido poli(acrílico) en la

remediación de aguas residuales contaminadas con azul de metileno obteniéndose capacidades de adsorción entre 445.3 y 521.0 mg/g [75]. Los compósitos de ácido poliacrílico/xilano y Fe_3O_4 han removido más del 90% de azul de metileno contenido en una solución con una concentración inicial de 400 mg/L [76].

Recientemente, el recubrimiento o injerto de un intercambiador de iones sintético o natural en varios adsorbentes, seguido a menudo de funcionalización, se ha utilizado para mejorar las propiedades físicas y químicas de un adsorbente para la eliminación de contaminantes. Los materiales comunmente utilizados como soportes para adsorbentes compuestos incluyen carbón activado, alúmina activada, cáscara de coco, celulosa y gel de sílice [73–75]. Baes *et.al.*, utilizaron coco modificado con aminas secundarias y terciarias para la eliminación de Cr (VI) del agua subterránea, aunque la eficiencia fue algo baja. La poli(4-vinilpiridina) cuaternizada tiene mayor afinidad por los cationes metálicos ya que, después de la cuaternización, el anillo de piridina deficiente en electrones hace que el nitrógeno del heterociclo sea selectivo para los cationes. En la literatura se reporta la síntesis de un adsorbente compuesto mediante el recubrimiento con poli(4-VP) sobre un carbón activado granular, seguido de procesos de reticulación y cuaternización para evaluar la adsorción selectiva de Cr (VI) a partir de soluciones acuosas. La adsorción máxima estimada de cromo Cr(VI) en el equilibrio fue de 53.7 mg/g [10].

Recientemente, nuestro grupo de trabajo reportó el diseño de un adsorbente compuesto a partir del carbón activado a 400 °C, CarZN400 (proveniente del hueso de zapote negro) y un polielectrolito poli(AVP-co-TEGDMA). Las propiedades de adsorción del material obtenido son el resultado de la combinación de la alta área de superficie específica del carbono y la capacidad de intercambio iónico del polielectrolito. El recubrimiento de la superficie del carbón activado con poli(VPA-co-TEGDMA) permitió obtener un material compuesto (CarZN400C) con mayor capacidad de adsorción de colorantes catiónicos en comparación con el carbón. Las capacidades de adsorción del compósito para los colorantes catiónicos oscilaron entre 222 y 416 mg/g [12].

La adsorción es un proceso que se utiliza en la remediación de agua residual, debido a la creciente contaminación de los cuerpos de agua, el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes es una línea de investigación importante para la química de materiales. Por ello, la generación de nuevos materiales adsorbentes con mejores capacidades de adsorción que los materiales convencionales son de interés en el presente trabajo

La adsorción es un proceso que se utiliza en la remediación de agua residual. Actualmente, debido a la contaminación de los cuerpos de agua, la adsorción sigue siendo una línea de investigación importante en la química de materiales. Por ello, la generación de nuevos materiales adsorbentes con mejores capacidades de adsorción que los materiales convencionales son de interés en el presente trabajo. En la presente tesis, se reporta la síntesis de los polielectrolitos polibásicos poli(2-vinilpiridina) poli(2-VP) y poli(4-vinilpiridina) poli(4-VP) y dos materiales compuestos a base de carbón físico de cáscara de tuna (CarTunF) y los polielectrolitos poli(2-VP) y poli(4-VP), respectivamente. Los cuatro materiales se utilizarán en la adsorción de tres colorantes textiles de tipo aniónico (Azul directo 80, DB80, turquesa directo, DT86 y naranja directo 26, DO26) presentes en soluciones acuosas. El diseño de los nuevos compósitos tiene como finalidad la obtención de materiales con mayores capacidades de adsorción selectiva a colorantes aniónicos.

3.3 Desarrollo experimental

3.3.1 Obtención del carbón físico

El carbón físico (CarTunF) se obtuvo a partir de cáscara de tuna. Las cáscaras, fueron lavadas para eliminar residuos de pulpa o materia orgánica. Posteriormente, se cortaron en 10 partes y fueron secadas al sol. La carbonización y activación física se llevó a cabo colocando los trozos de la cáscara de tuna en una mufla. La rampa de calentamiento para la carbonización fue de 1 °C/min, hasta llegar a la temperatura de 673 K, una vez alcanzada la temperatura se mantuvo por 3 h. El carbón obtenido se trituró y tamizó para obtener partículas con tamaños en el rango de 0.25 a 0.074 mm (mallas 60 y 200).

3.3.2 Preparación de materiales compuestos

Se prepararon dos materiales compuestos a base del carbón físico CarTunF y los polielectrolitos poli(4-VP) y poli(2-VP) respectivamente. En un matraz balón de 100 mL se disolvieron 0.6 g del polielectrolito en 10 mL de etanol. Posteriormente se añadió a esta solución 1.8 g del carbón (relación carbón/polielectrolito 3:1 en peso). La solución se sonicó por 60 minutos a 60 °C y el disolvente se evaporó hasta llegar a sequedad. Los materiales compuestos obtenidos se trituraron y tamizaron para obtener un tamaño de partícula en el rango de 0.25 a 0.074 mm (mallas 60 y 200). Los materiales compuestos se identificaron como CarTunF-4VP y CarTunF-2VP según el polielectrolito usado en el recubrimiento.

3.4 Caracterización de los materiales compuestos

3.4.1 Densidad aparente

La densidad aparente de un cuerpo es la masa contenida por unidad de volumen que incluye el espacio vacío proveniente de poros, huecos y espacio entre partículas. La densidad aparente se expresa en g/cm^3 . Para la determinación de la densidad se colocó el material adsorbente en un contenedor de volumen conocido, en este caso se utilizó un matraz aforado de 1 cm^3 . El material se distribuyó y compactó uniformemente dentro del matraz y se determinó su masa. La densidad aparente se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$(\rho=m/V) \quad (3)$$

Donde ρ es la densidad en g/cm^3 , m la masa del adsorbente (g) y V e el volumen ocupado por el material (cm^3).

3.4.2 Punto de carga cero pH_{pzc}

El punto de carga cero (pH_{pzc}) determina el carácter ácido o básico de la superficie de los materiales a estudiar. Para determinar el punto de carga cero, se colocaron en 11 frascos con tapa 25 mL de solución de NaCl 0.01 M, se ajustó el pH entre 2 a 6 con HCl 0.1 N y para el rango de 7 a 11 con NaOH 0.1 N. Posteriormente se

añadió a cada frasco, una muestra de 0.075 g del material, se taparon y mantuvieron en agitación a temperatura ambiente por 48 horas. Finalmente se midió el pH y se determinó el pH_{PZC} graficando los valores de pH_{final} vs $pH_{inicial}$ en la intersección con la línea $pH_{final} = pH_{inicial}$.

3.4.3 Análisis FT-IR

Los grupos funcionales presentes en los polímeros, el CarTunF y los materiales compuestos fueron identificados mediante espectroscopia FT-IR. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Frontier con accesorio universal de muestra ATR.

3.4.4 Análisis termogravimétrico TGA

La estabilidad térmica de los materiales (polímeros, carbón y materiales compuestos) se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA). Las mediciones se realizaron entre 50 y 900 °C en un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851^e de Mettler-Toledo con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N₂ y una velocidad de flujo de N₂ de 80 cm³/min.

3.4.5 Determinación del área superficial S_{BET} de carbón activado

Las isotermas de adsorción de N₂ se utilizan para determinar el área de superficie y la distribución del tamaño de los poros de diferentes materiales sólidos, como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y materiales de construcción.

La evaluación del área superficial a partir de una isoterma de adsorción física requiere la determinación del volumen de gas necesario para formar una capa monomolecular (monocapa) recubriendo la totalidad de la superficie del sólido. Por lo tanto, a partir del valor de la capacidad de la monocapa (V_m) obtenido de la correspondiente isoterma de adsorción, se puede calcular el valor de la superficie específica S_{BET} si se conoce el área efectiva que cubre cada molécula de adsorbato.

Uno de los modelos más aplicados para el tratamiento de los datos de adsorción de gas es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller; conocido como ecuación de BET y se muestra en la Ecuación 1.

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4)$$

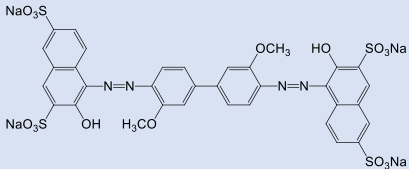
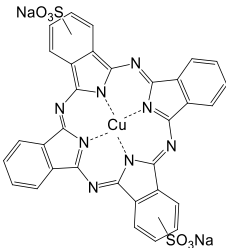
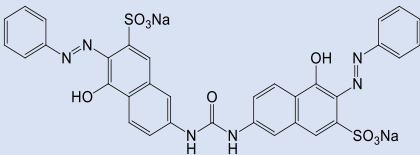
Donde P_0 es la presión de saturación del gas usado, W es la cantidad de N_2 adsorbida a la presión P , W_m es la capacidad de la monocapa y C es una constante que da información de la interacción entre adsorbato y adsorbente.

El área superficial del CarTunF y de los materiales compuestos a base de poli(2-VP) y poli(4-VP), fueron analizadas a partir de la adsorción de nitrógeno a 77 K, usando un analizador de área superficial y porosidad Micromeritics. La superficie específica (S_{BET}), el volumen total de poro (V_{TP}), el volumen de los microporos ($V_{\mu P}$) y el diámetro promedio de poro (D_{AP}) fueron calculados con el software del equipo ASAP 2020. El volumen total de poro es el volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa cercana a la unidad ($P/P_0 = 0.98$). El volumen de los microporos fue determinado usando el método de la Curva-t. El volumen de los mesoporos (V_{MesoP}) fue calculado usando la diferencia entre V_{TP} y $V_{\mu P}$. El diámetro promedio de poro se estimó usando la relación $4V_{TP}/S_{BET}$.

3.5 Selección de colorantes textiles

Para las pruebas de adsorción de colorantes en soluciones acuosas se seleccionaron tres colorantes de carácter aniónico: azul directo 80 (DB80), turquesa directo (DT86) y naranja directo (DO26). Estos colorantes poseen grupos aniónicos que pueden interactuar electrostáticamente con los grupos piridilo de los polielectrolitos. La Tabla 3.1 muestra las estructuras químicas de estos colorantes y sus principales características.

Tabla 3.1 Características y curvas de calibración de colorantes.

Colorante (Colour index)	Estructura	Clave	Peso molecular (g/mol)	Carácter	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Curva de calibración Conc. (mg/L)	R ²
Azul Solofenil (azul directo 80 C.I. 24315)		DB80	962.77	Aniónico	570	$C = \frac{Abs}{0.0179}$	0.9921
Turquesa sirius (turquesa directo 86 C.I. 74180.		DT86	872.38	Aniónico	624	$C = \frac{Abs}{0.0258}$	0.9955
Naranja difenilo (naranja directo 26 C.I. 29150		DO26	756.67	Aniónico	410	$C = \frac{Abs}{0.0408}$	0.9960

3.5.1 Curvas de calibración de colorantes

Para el análisis cualitativo de adsorción de colorantes en solución se construyeron curvas de calibración de cada uno de los colorantes estudiados. Las curvas de calibración fueron calculadas a partir de la absorbancia (**A**) de soluciones con concentración entre 250 a 1500 mg/L. Las ecuaciones correspondientes se muestran en la Tabla 3.1. Las mediciones de absorbancia fueron realizadas en la región visible del espectro electromagnético usando un espectrofotómetro HACH modelo DR5000. La longitud de onda de máxima absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) fue seleccionada como la longitud de onda de detección en cada una de las soluciones.

Debido a que los coeficientes de absortividad molar de los colorantes son muy elevados, no se realizaron mediciones directas sobre las soluciones. Se

realizaron diluciones utilizando el factor $F_{dilución}$ para cada una de las nuevas soluciones, expresando como:

$$F_{dilución} = \frac{V_t}{V_a} \quad (5)$$

Dónde V_t es el volumen total de la solución y V_a es el volumen de la alícuota. La absorbancia real A_{real} de las soluciones primarias está dada por el producto de la absorbancia de la dilución $A_{dilución}$ por su factor de dilución $F_{dilución}$.

$$A_{real} = A_{dilución} * F_{dilución} \quad (6)$$

3.5.2 Adsorción estática de colorantes

La adsorción de colorantes aniónicos sobre los polímeros y materiales compuestos se realizó en condiciones estáticas. En un vial de vidrio se colocaron 0.05 g de material adsorbente y posteriormente se añadieron 10 mL de solución de colorante con una concentración de 300 mg/L, obteniendo una relación entre la masa del adsorbente y el volumen de solución (m/V) de 5 mg/mL. La mezcla se agitó por 12 h con un agitador orbital Scientific modelo CVP-2000P a temperatura ambiente. Posteriormente las mezclas se mantuvieron en reposo a 30 °C hasta completar un tiempo de contacto de 48 horas en el caso de los polímeros y de 72 horas para los materiales compuestos. Al término de este tiempo se determinó por espectrofotometría la concentración de colorante en fase líquida.

La cantidad de colorante adsorbido α por cantidad de adsorbente (mg/g) se determinó mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{(C_i - C_{eq}) V}{m} \quad (7)$$

Donde C_i representa la concentración inicial de colorante (mg/L), C_{eq} es la concentración en el equilibrio (mg/L), m es la masa del adsorbente (g) y V es el volumen de la solución (L).

El porcentaje de adsorción fue determinado mediante la ecuación:

$$\%Adsorción = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

3.5.3 Construcción de Isotermas de adsorción

La capacidad máxima de adsorción de colorante de los polímeros poli(2-VP) y poli(4-VP) y de los materiales compuestos CarTunF-2VP y CarTunF-4VP se determinó mediante la construcción de las isotermas de adsorción a 303 K. Se prepararon soluciones de cada uno de los colorantes con una concentración de 250, 500, 750, 1000, 1250 y 1500 ppm. La adsorción se realizó de acuerdo al procedimiento seguido para la adsorción estática de los colorantes empleando una proporción m/V (adsorbente/adsorbato) de 5 mg/mL. La concentración de colorante en el medio líquido fue analizada por espectrofotometría. A partir del análisis de los datos obtenidos se construyó una curva de la cantidad adsorbida (α) en función de la concentración de equilibrio (C_{eq}) que corresponde a la isoterma de adsorción.

En el estudio analítico del proceso de adsorción para determinar los parámetros a_m y K_L , los datos obtenidos fueron tratados utilizando la ecuación de Langmuir. Ecuación 5:

$$a = \frac{a_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (9)$$

Donde a es la cantidad adsorbida (mg/g), a_m es la capacidad de la monocapa (mg/g) que indica que la superficie del adsorbente se ha saturado con las moléculas de adsorbato, K_L es la constante de Langmuir (L/mg) que está relacionada con la energía de adsorción y C_{eq} es la concentración de colorante (mg/L) en la fase líquida, una vez que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. El modelo de Langmuir describe la formación de una monocapa de molécula de adsorbato que cubre la superficie del adsorbente, este modelo asume que la adsorción ocurre sobre sitios específicos y homogéneos de la superficie del adsorbente, y que las fuerzas intermoleculares decrecen rápidamente con la distancia a la superficie de adsorción, este modelo también asume que todos los sitios activos para la adsorción

son energéticamente equivalentes. Los parámetros a_m y K_L fueron calculados a partir de la forma lineal de la ecuación de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m} \quad (10)$$

De acuerdo con esta expresión, se construyó una gráfica de C_{eq}/a como función de la concentración de equilibrio (C_{eq}). La pendiente m de la recta obtenida permite determinar el valor de la capacidad de la monocapa (a_m) según la siguiente ecuación:

$$a_m = \frac{1}{m} \quad (11)$$

Mientras que la constante de Langmuir fue determinada según la expresión:

$$K_L = \frac{1}{b a_m} \quad (12)$$

En la cual b es la ordenada al origen de la recta C_{eq}/a vs C_{eq} .

En el presente trabajo se consideró que las isothermas de adsorción se ajustaban a la ecuación de Langmuir, cuando el cuadrado del coeficiente de correlación (R^2) de la transformada lineal fue superior a 0.9900.

3.5.4 Adsorción de colorantes en agua residual

Para el estudio de adsorción de colorantes en agua residual se emplearon dos tipos de aguas residuales que se identificaron como WWF y WWB. Los colorantes contenidos son desconocidos ya que las aguas residuales provienen de diferentes procesos de teñido de una industria textil. El proceso de adsorción fue realizado según el procedimiento descrito en la sección 3.5.2, empleando también una proporción m/V de 5 mg/mL (adsorbente/adsorbato). Para determinar la mejora en la calidad del agua residual se realizaron mediciones de pH y conductividad sobre los efluentes tratados y sin tratar. La concentración de iones fosfato, así como la determinación de color, sólidos suspendidos y DQO se cuantificaron en un espectrofotómetro HACH DR5000.

3.6 Resultados y discusión

Caracterización de los materiales adsorbentes

3.6.1 Densidad aparente

Las densidades obtenidas de los materiales adsorbentes se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Densidad aparente de materiales adsorbentes.

Adsorbente	CarTunF	Poli(2-VP)	Poli(4-VP)	CarTunF-2VP	CarTunF-4VP
ρ_{aparente} (g/cm ³)	0.3161	0.5814	0.5583	0.4486	0.436

Los materiales compuestos generalmente tienen propiedades físicas y químicas promedio con respecto a los materiales que lo conforman. De este modo, los materiales compuestos del CarTunF-2VP y CarTunF-4VP presentan valores intermedios de densidad aparente con respecto a sus precursores.

3.6.2 Punto de carga cero pH_{pzc}

En la Tabla 3.3 se muestran los valores del punto de carga cero de los materiales adsorbentes. Los polielectrolitos polibásicos sintetizados a partir de la 2-VP y 4-VP son bases débiles. Esto se debe a que el par electrónico del nitrógeno está en un orbital sp^2 , y en cuanto mayor es el carácter s de un orbital, mayor es la atracción que ejerce el núcleo sobre los electrones. En el caso de los compósitos el carácter básico aumenta, ya que, al formar el material compuesto, las cadenas poliméricas del poli(2-VP) y poli(4-VP) quedan sobre la superficie permitiendo que una mayor cantidad de los grupos piridilo estén disponibles. Además, debido al enmarañamiento de las cadenas poliméricas no todos los grupos piridilo están en la superficie de los polímeros. De tal manera que pH_{pzc} es básico para ambos materiales compuestos.

Tabla 3.3 Punto de carga cero pH_{pzc} de los materiales adsorbentes.

Adsorbente	CarTunF	Poli(2-VP)	Poli(4-VP)	CarTunF-2VP	CarTunF-4VP
pH_{pzc}	9.89	6.15	5.65	9.99	10.33

3.6.3 Análisis FT-IR

Los materiales compuestos fueron obtenidos recubriendo la superficie de CarTunF con los polielectrolitos poli(2-VP) y poli(4-VP) sin que ocurra una reacción química. Por lo tanto, los espectros de FTIR deben mostrar bandas de absorción relacionadas con los grupos funcionales de ambos materiales sin que aparezcan nuevas bandas en el espectro. Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran la comparación de los espectros de infrarrojo de los materiales compuestos CarTunF-2VP, CarTunF-4VP y sus precursores. En el espectro FT-IR del CarTunF se puede observar la presencia de las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de νOH , $\nu C=C$ y $\nu C-O$ en 3388, 1577 y 1179 cm^{-1} respectivamente. Por su parte, en los espectros de los polímeros con 2-VP y 4-VP se observan las bandas debidas a la vibración del enlace $\nu C-H$ de la cadena polimérica en un rango de 3013 cm^{-1} a 2795 cm^{-1} . Las bandas de absorción del anillo piridilo de los enlaces $\nu C=N$ y $\nu C=C$ se observan en 1566 cm^{-1} y 1589 cm^{-1} respectivamente. Estas bandas de absorción se conservan en el espectro de los compósitos CarTunF-2VP y CarTunF-4VP, así como la banda de deformación en el plano, del enlace $\delta C=C$ a 744 cm^{-1} haciendo evidente la obtención de los materiales compuestos.

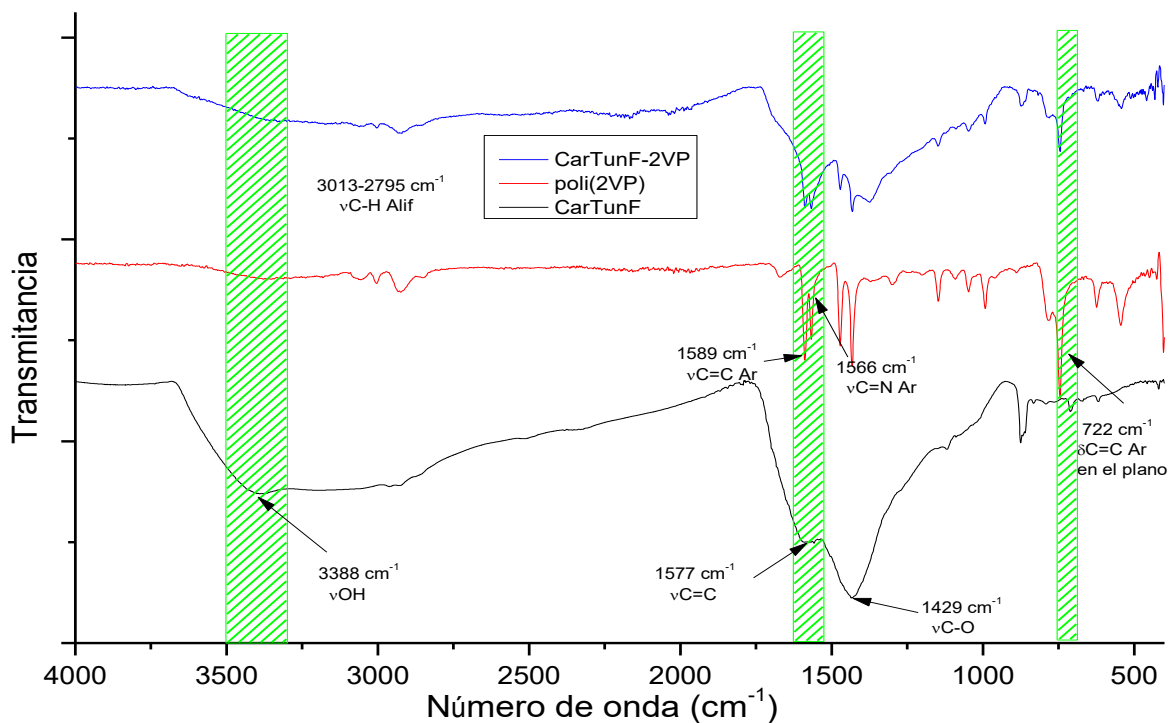


Figura 3.3 Comparación de los espectros FT-IR de CarTunF, poli(2-VP) y el compuesto CarTunF-2VP.

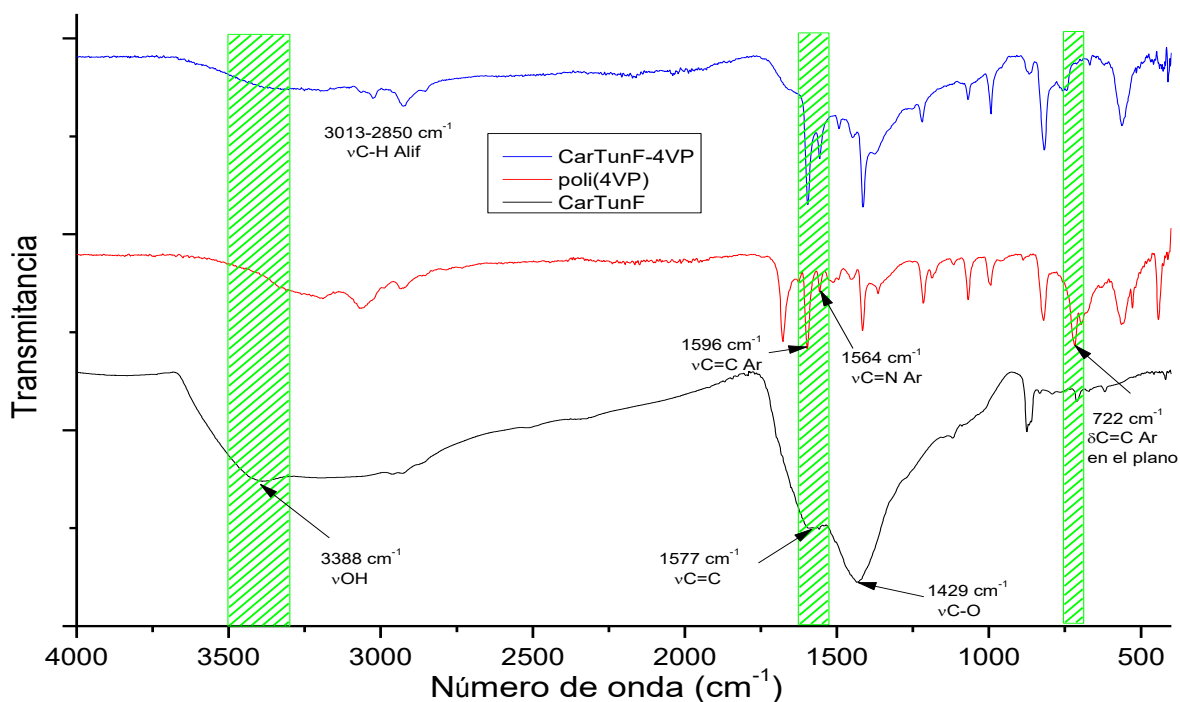


Figura 3.4 Comparación de los espectros FT-IR de CarTunF, poli(4-VP) y el compuesto CarTunF-4VP.

3.6.4 Análisis termogravimétrico

La Figura 3.5 y 3.6 muestran los termogramas obtenidos para el CarTunF, los polímeros de 2-VP y 4-VP y su material compuesto, respectivamente.

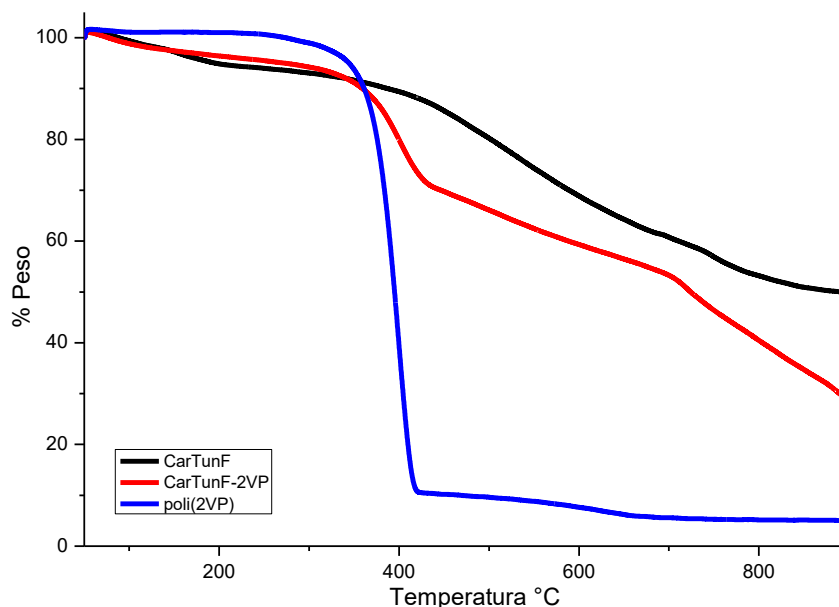


Figura 3.5 Termogramas de carbón CarTunF, poli(2-VP) y el material compuesto CarTunF-2VP.

Los termogramas muestran que el carbón de tuna es el material con mayor estabilidad térmica. El termograma correspondiente al CarTunF muestra una disminución en la masa del 6% en un intervalo de temperatura de 50 a 200 °C debido a la pérdida de agua. A partir de los 420 °C ocurre una pérdida continua de masa hasta llegar a los 900 °C donde el porcentaje de carbón residual es de 50%.

Por su parte los polímeros poli(2-VP) y poli(4-VP) se descomponen en una sola etapa a partir de los 350 °C con una pérdida del 89% de la masa de los polímeros. La estabilidad térmica de ambos polielectrolitos es muy similar y la isomería no tiene efectos importantes en el patrón de descomposición.

Finalmente, en los termogramas de los materiales compuestos se puede observar una pérdida inicial del 2% de masa en el intervalo de 50 a 120 °C que corresponde a la evaporación de agua. A los 310 °C se produce la primera etapa de descomposición que corresponde a la degradación del polielectrolito. Las etapas

posteriores de descomposición corresponden a la degradación simultánea del polielectrolito y del carbón.

Al llegar a los 900 °C el porcentaje de carbón residual es de 27% para CarTunF-2VP y de 25% para el caso de CarTunF-4VP.

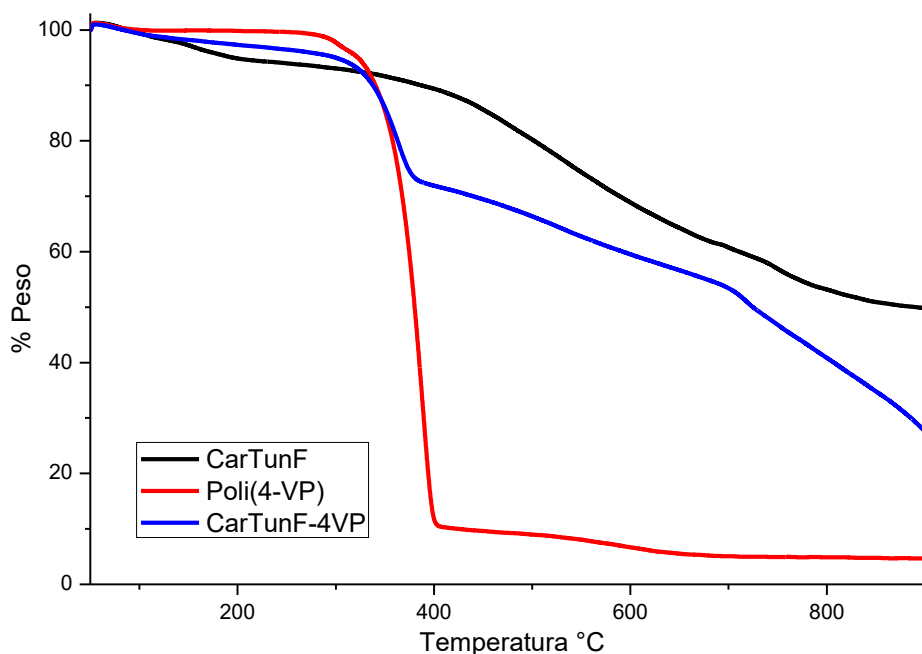


Figura 3.6 Termogramas del carbón CarTunF, poli(4-VP) y el material compuesto CarTunF-4VP.

3.6.5 Determinación del área superficial S_{BET}

Los parámetros texturales del carbón físico y de los materiales compuestos se reportan en la Tabla 3.4. De acuerdo con los valores de tamaño de poro D_{AP} obtenidos para CarTunF y CarTunF-2VP indican que son materiales mesoporosos y CarTunF-4VP es un material macroporoso. Cabe mencionar que el valor de S_{BET} para el CarTunF es muy bajo en comparación con otros carbones activados reportados en la literatura y por ello su capacidad adsorptiva es baja. La baja área superficial se atribuye al tipo de activación (física), ya que en los carbones activados de manera química tienen S_{BET} mayores a 1000 m²/g [80], además S_{BET} , varía de acuerdo al tipo de residuo vegetal empleado como materia prima, ya que por su composición química la rigidez de cada tejido es diferente como es el caso de la cáscara de tuna [81]. En el análisis de los materiales compuestos se observa la

disminución del área superficial atribuida a la presencia de polímero en la superficie del material. Esto repercutió también en la disminución del volumen de los mesoporos y por ende la relación $V_{\text{MesoP}}/V_{\text{TP}}$, lo que demuestra que, al formar el material compuesto, hay una obstrucción de mesoporos y macroporos. Esto es más evidente en el caso del CarTunF-4VP debido a que el material compuesto presenta una mayor disminución de su área superficial (S_{BET}).

Tabla 3.4 Parámetros texturales de los materiales adsorbentes.

Carbón activado	S_{BET} (m ² /g)	V_{TP} (cm ³ /g)	$V_{\mu\text{P}}$ (cm ³ /g)	V_{MesoP} (cm ³ /g)	% $\frac{V_{\text{MesoP}}}{V_{\text{TP}}}$	D_{AP} (nm)
CarTunF	6.0095	0.01699	-	0.01699	100	11.31
CarTunF-2VP	1.63	0.003425	-	0.003425	100	8.19
CarTunF-4VP	0.4806	0.008354	0.003013	0.005341	63.93	69.53

Aplicación de los materiales como adsorbentes de colorantes textiles

3.6.6 Adsorción estática de colorantes

El análisis cuantitativo del proceso de adsorción para los cinco materiales adsorbentes y los tres colorantes estudiados se realizó a través de los parámetros: cantidad adsorbida de colorante por masa de adsorbente (a_m) que se muestran en la Tabla 3.5 y el porcentaje de adsorción en la Figura 3.6.

La Figura 3.7 muestra los porcentajes de adsorción obtenidos con los polímeros, los materiales compuestos y el CarTunF en las soluciones ideales con concentraciones iniciales de 300 mg/dm³. Comparando las gráficas a) y b) se observa que el CarTunF fue el menos eficiente de los 5 materiales, esto puede atribuirse a que presenta menor área superficial. En la Figura 3.6; a) se muestra el porcentaje de adsorción de los materiales compuestos, estos materiales tienen mejores capacidades adsorptivas comparadas con las obtenidas al utilizar el carbón físico, demostrando que la obtención de materiales compuestos con los polielectrolitos 2-VP y 4-VP mejoran sus capacidades de remoción de colorantes a

pesar de la disminución del área superficial. El mayor porcentaje de remoción del colorante DO26 se obtuvo al utilizar el compuesto de poli(4-VP), ya que la carga superficial del material compuesto es de carácter básico ($\text{pH}_{\text{pzc}}=10.33$), por lo tanto, las interacciones electrostáticas con el colorante ácido, haciendo más eficiente el proceso de adsorción.

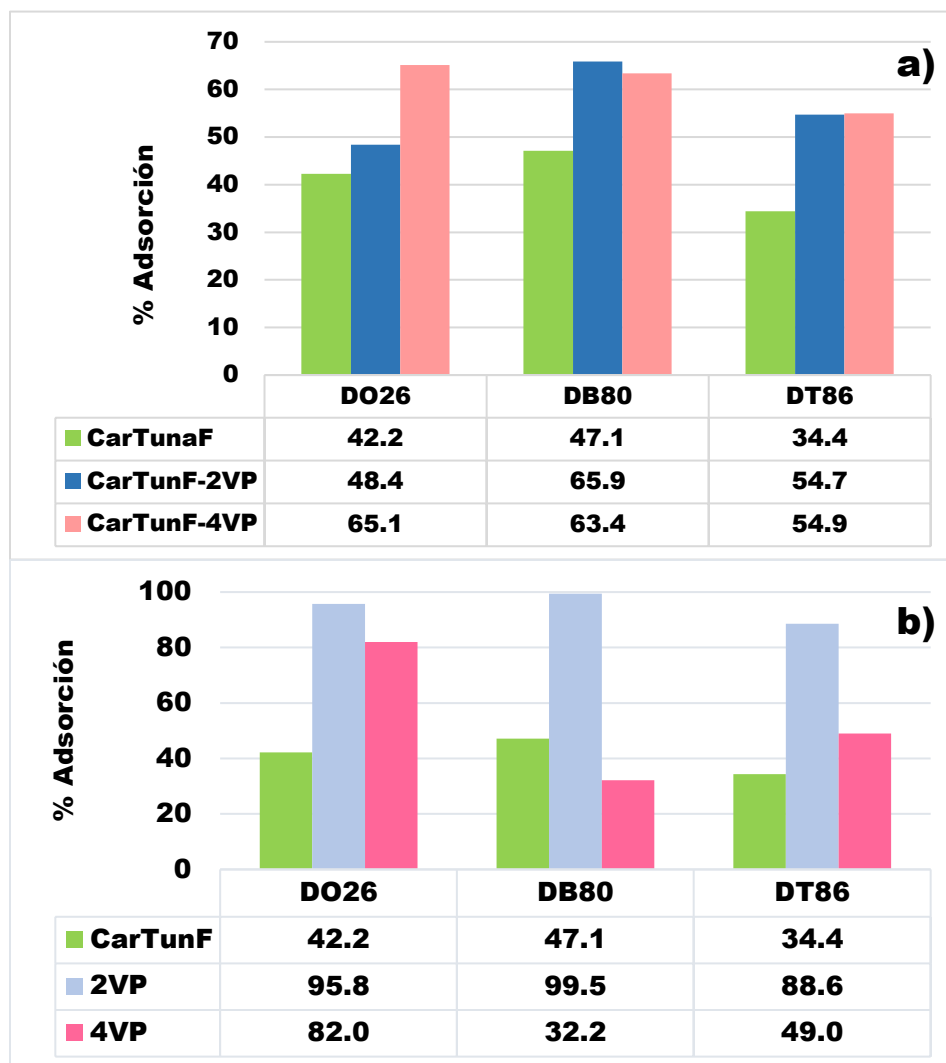


Figura 3.7 Porcentajes de adsorción de las soluciones de colorantes textiles con concentración inicial de 300 mg/dm^3 : a) con el material compuesto y b) con polielectrolitos.

Los materiales compuestos CarTunF-2VP y CarTunF-4VP removieron porcentajes similares de los colorantes DB80 y DT86. La cantidad de grupos iónicos presentes en cada molécula de los colorantes en solución influye en las interacciones que se llevan a cabo con los grupos iónicos disponibles en la

superficie del material compuesto, es decir, a mayor cantidad de grupos aniónicos disponibles en los colorantes DB80 y DT86 el porcentaje de remoción es mayor.

Por otro lado, en el proceso de adsorción de colorantes textiles con los polielectrolitos polibásicos, se obtuvo un porcentaje de adsorción de 99.5% para el polielectrolito poli(2-VP) en la remoción del colorante DB80, mismo que presenta el porcentaje más bajo en el caso de la adsorción con su isómero poli(4-VP), esto se atribuye a que el poli(4-VP) es una base débil, lo que provoca que haya menos interacciones con los grupos aniónicos del colorante disminuyendo la eficiencia en la adsorción.

La disminución de la capacidad de adsorción de los materiales compuestos en comparación con los polielectrolitos se atribuye a la disminución de grupos iónicos presentes en el material compuesto.

3.6.7 Construcción de isothermas de adsorción

En la Tabla 3.5 se muestran los valores de a_m , K_L y R^2 obtenidos para las isothermas analizadas. Los valores de R^2 mayores a 0.9900 indican que solo 4 de 12 isothermas se ajustan al modelo de Langmuir y corresponden a los sistemas poli(2-VP): DB80 y DT86, poli(4-VP): DB80, DT86 y DO26, CarTunF-2VP: DB80 y DT86, CarTunF-4VP: DT86. En todos los casos se observó que los colorantes son adsorbidos en una cantidad mayor a 500 mg/g, esto debido a la interacción iónica de los colorantes con los materiales adsorbentes. El sistema que presenta mejor ajuste en la adsorción de los tres colorantes es el poli(4-VP), esto debido a la mejor disposición del grupo iónico que se encuentra en posición *para* en el anillo piridilo y que le permite unirse electrostáticamente con los grupos aniónicos de los colorantes, debido a que tienen menor impedimento estérico.

La constante de Langmuir está relacionada con la energía de adsorción. La constante es mayor en el caso de poli(4-VP) presentando valores de 0.136 a 0.265 dm³/g, seguido de los valores del poli(2-VP), CarTunF-2VP y finalmente de CarTunF-4VP de acuerdo a la Tabla 3.5, sin embargo en el análisis de la adsorción de colorantes a 300 mg/L, quien presenta el menor porcentaje de adsorción es el

poli(4-VP) esto es atribuible, como se había mencionado anteriormente, a que es una base débil.

Tabla 3.5 Parámetros de Langmuir para poli(2-VP), poli(4-VP), CarTunF-2VP y CarTunF-4VP.

Adsorbente	Colorante	a_m (mg/g)	K_L (dm ³ /mg)	R^2	R_L
2-VP	DB80	1667	0.158	0.9987	0.004-0.025
	DT86	909	0.133	0.9907	0.005-0.029
	DO26	500	0.0243	0.9879	0.027-0.141
4-VP	DB80	1667	0.136	0.9993	0.005-0.028
	DT86	666.7	0.139	0.9997	0.005-0.028
	DO26	555.6	0.265	0.9985	0.003-0.015
CarTunF-2VP	DB80	883	0.064	0.9991	0.010-0.059
	DT86	500	0.0309	0.9965	0.021-0.115
	DO26	500	0.010	0.9894	0.063-0.287
CarTunF-4VP	DB80	1667	0.009	0.9475	0.067-0.300
	DT86	588.2	0.030	0.9959	0.022-0.118
	DO26	909.1	0.012	0.9658	0.052-0.249

En las pruebas de adsorción estática, se observó que los polímeros poli(2-VP) y poli(4-VP) muestra una mayor capacidad de la monocapa para la adsorción del colorante DB80 (1667 mg/g), así como el valor de la constante de Langmuir, lo cual indica que la adsorción de este colorante es selectiva comparándolos con la adsorción de los otros dos colorantes debido a la cantidad de grupos R–SO₃Na presentes en su estructura. En el caso del material compuesto CarTunF-2VP se puede observar que tiene capacidad de la monocapa de 883 y 500 mg/g para los colorantes DB80 y DT86 respectivamente y en el caso del sistema CarTunF-4VP en el colorante DT86, se obtiene un valor de 588.2 mg/g, por lo tanto, la adsorción de DT86 en ambos compósitos es la que mejor se ajusta al modelo de Langmuir.

La Figura 3.8 muestra las isotermas de adsorción, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. En todos los casos los colorantes son adsorbidos en cantidades mayores a 500 mg/g, por lo tanto, la capacidad de adsorción de estos materiales es comparable con la de materiales carbonáceos de elevada área superficial [82]. Indicando que a pesar de la baja superficie específica que presentan los materiales compuestos CarTunF-2VP y CarTunF-4VP, tienen una elevada capacidad de adsorción por la presencia del polielectrolito que posee grupos iónicos

en su estructura. Es decir, en el material compuesto la capacidad de adsorción depende principalmente del número de grupos básicos y no del área superficial.

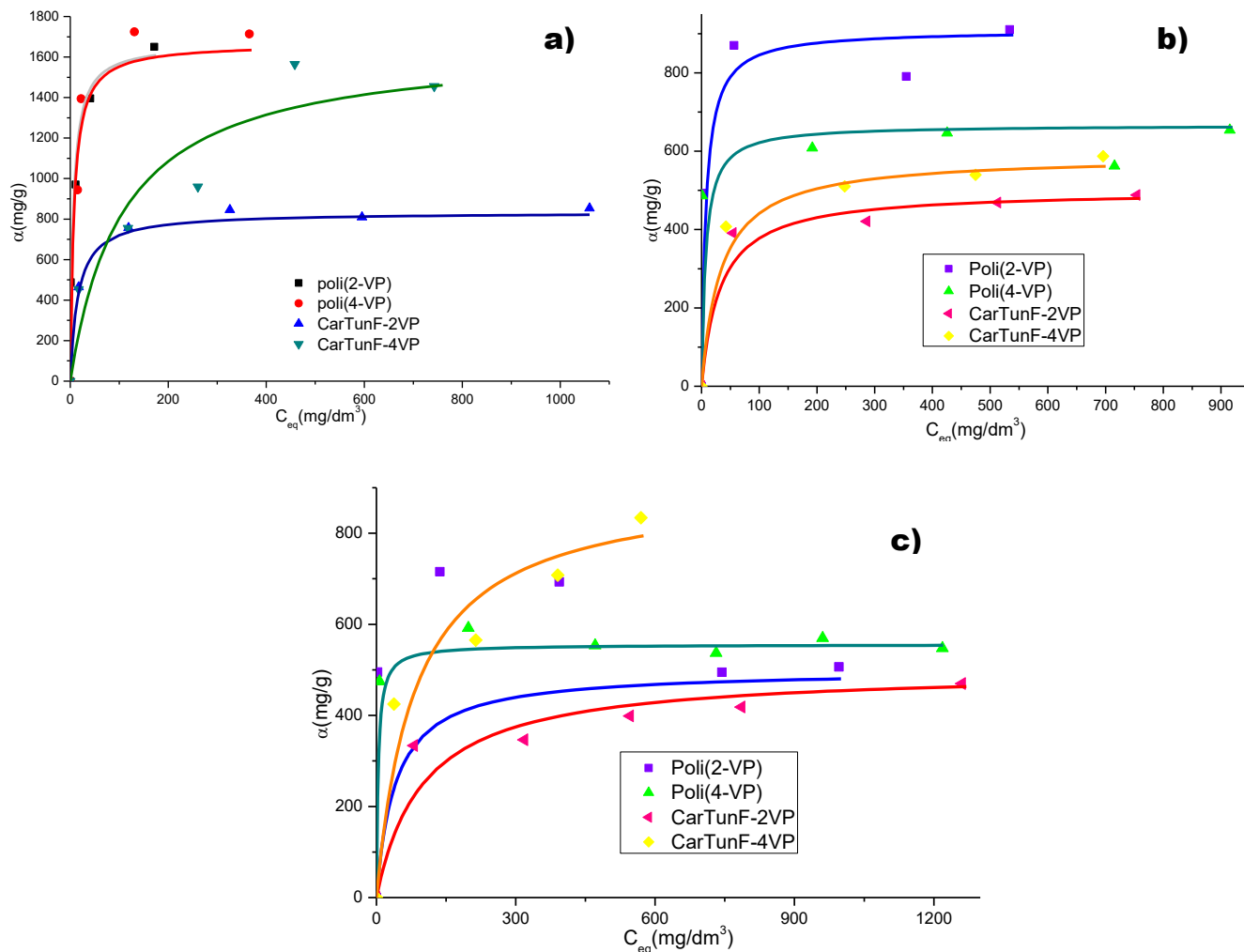


Figura 3.8 Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) DB80, b) DT86 y c) DO26.

3.6.8 Adsorción de colorantes en agua residual

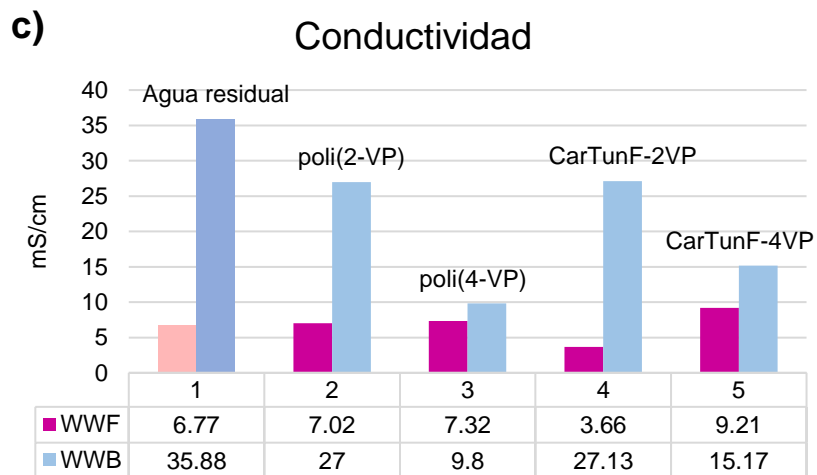
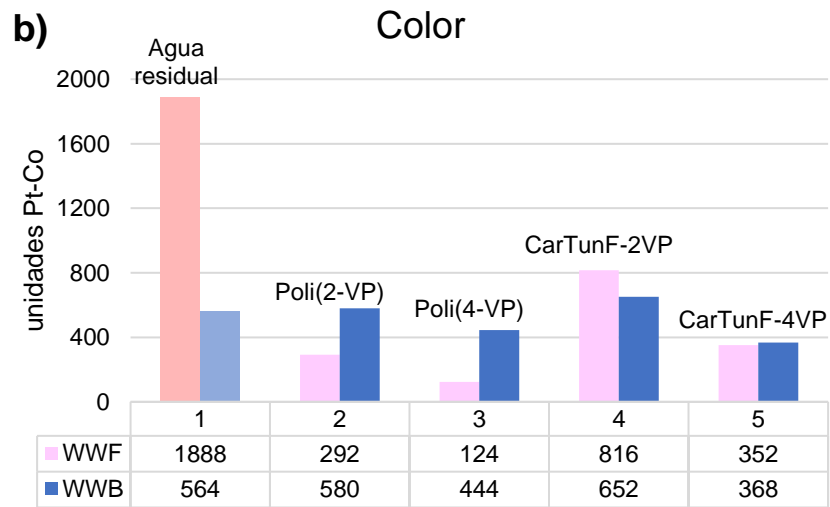
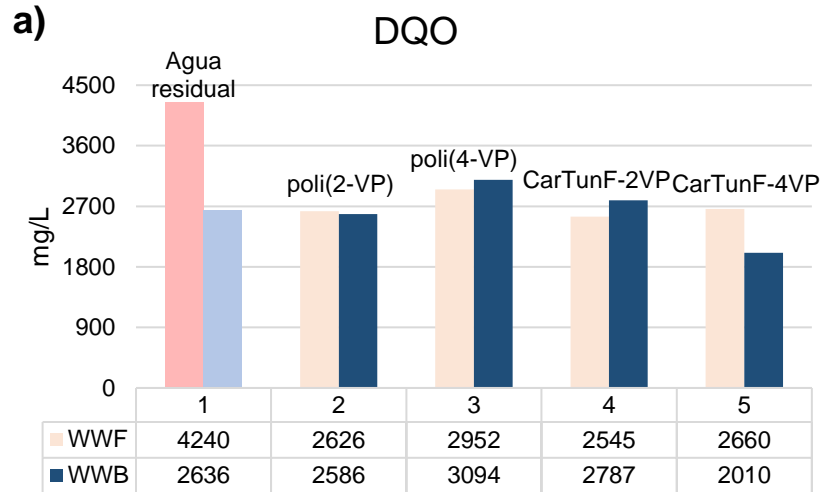
Las aguas residuales de la industria textil son difíciles de tratar debido a su compleja composición química. Además de los colorantes, estos efluentes contienen ácidos, bases, sales, tensoactivos, metales etc. La elección de uno o varios métodos utilizados para su tratamiento dependerá del tipo de colorantes presentes y el proceso empleado durante el acabado de materiales textiles [83]. En la Tabla 3.6 se muestran las características principales de las aguas residuales de

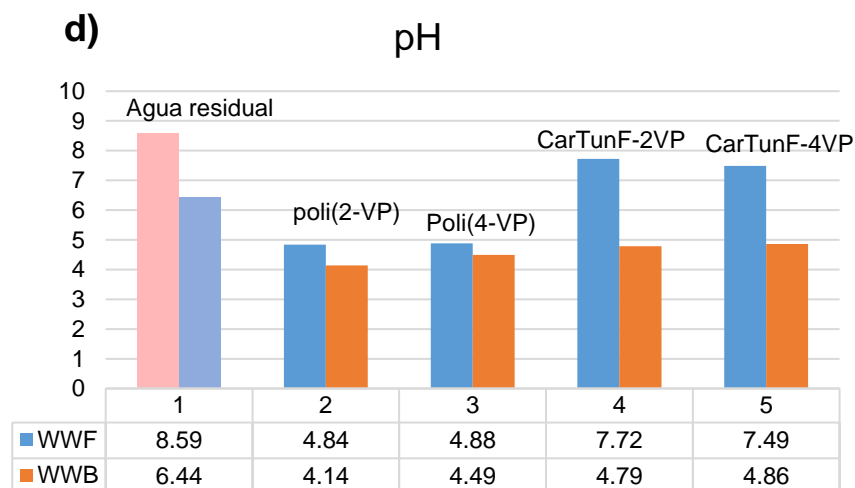
la industria textil antes y después del tratamiento por adsorción con los materiales compuestos CarTunF-2VP, CarTunF-4VP y los polielectrolitos poli(2-VP) y poli(4-VP).

Tabla 3.6 Características del agua residual antes y después el proceso de adsorción.

	Agua residual		poli(2-VP)		poli(4-VP)		CarTunF-2VP		CarTunF-4VP	
	WWF	WWB	WWF	WWB	WWF	WWB	WWF	WWB	WWF	WWB
DQO	4240	2636	2626	2586	2952	3094	2545	2787	2660	2010
σ(mS/cm)	6.77	35.88	7.02	27	7.32	9.8	3.66	27.13	9.21	15.17
pH	8.59	6.44	4.84	4.14	4.88	4.49	7.72	4.79	7.49	4.86
Color (unidades Pt-Co)	1888	564	292	580	124	444	816	652	352	368
Fosfatos	0.4	9	0.71	0.71	2.2	1.12	0.13	0.25	0.11	0.24

Al finalizar el proceso de adsorción con los polielectrolitos y los materiales compuestos se puede observar que los valores de DQO del agua residual WWF disminuyen cerca del 50%, siendo más significativo el tratamiento con el compuesto CarTunF-2VP tal como se muestra en la Figura 3.9a. En la Figura 3.9b se observa que el color disminuye significativamente en la muestra del agua WWF cuando se trató con los polielectrolitos seguido de los valores obtenidos del tratamiento con el compuesto del poli(4-VP). En el caso de la muestra de agua WWB, el mejor resultado de remoción de color se obtiene de igual manera con el compuesto CarTunF-4VP ya que el pH de esta muestra de agua es de 6.44 lo que permite las interacciones con la superficie del material compuesto. En el análisis de los valores obtenidos de conductividad se aprecia que hay disminución con respecto a las aguas residuales, la muestra WWF presenta el valor más bajo en el tratamiento con el compuesto CarTunF-2VP y para WWB el mejor resultado está dado por el tratamiento con el poli(4-VP).





Los valores de pH en WWF disminuyeron significativamente al tratarse con los polielectrolitos, en el caso de los materiales compuestos se observa que el pH disminuye en una unidad. Los valores de DQO, color, conductividad y pH en las muestras de WWB disminuyen ligeramente al tratarse con los cuatro materiales adsorbentes. Para el caso del valor de la concentración de fosfatos, sulfatos y sólidos suspendidos no se muestra mejoría después del tratamiento con los materiales adsorbentes.

La mejora de la calidad del agua se debe a que los polielectrolitos no solo adsorben los colorantes aniónicos, también adsorben compuestos iónicos como los ácidos usados en el proceso de tinción lo cual provee una mejora en la calidad del agua. Los polielectrolitos que se utilizan en la formación de ambos materiales compuestos CarTunF-2VP y CarTunF-2-VP son polibásicos porque poseen en su estructura grupos básicos, haciéndolos selectivos para llevar a cabo intercambio iónico con especies químicas de carga opuesta.

3.7 Conclusiones

La adsorción de colorantes ácidos en soluciones acuosas alcanza hasta un 99% de remoción utilizando polielectrolitos de tipo básico con grupos piridilo, lo que corresponde a una capacidad de la monocapa de 1667 mg/g de colorante en la superficie del polielectrolito.

Al utilizar materiales compuestos se adsorbe más del 50% de la concentración inicial de los colorantes en soluciones ideales, comparado con el material precursor que es un carbón físico de cáscara de tuna. La formación de un nuevo material compuesto a partir de CarTunF con poli(2-VP) presenta capacidad de adsorción de 883 y 500 mg/g para los colorantes DB80 y DT86 respectivamente. El CarTunF-4VP mostró una mayor capacidad de adsorción de 588.2 mg/g para el colorante DO26.

Los materiales compuestos tienen el mayor punto de carga cero de todos los materiales obtenidos. Por lo cual su superficie adquiere carácter fuertemente básico y facilita la adsorción de colorantes con carácter ácido. De esta forma los materiales compuestos interaccionan eficientemente con los colorantes ácidos y disminuyen su costo de producción comparados con los polielectrolitos o con carbones químicamente activados.

El tratamiento de las aguas residuales textiles, mostró altos porcentajes de eliminación de color mediante el proceso de adsorción utilizando los polielectrolitos básicos y los materiales compuestos. Además de remover el colorante en altos porcentajes, disminuyó los valores de DQO, conductividad y pH, mejorando significativamente la calidad del agua residual.

ANEXO 1

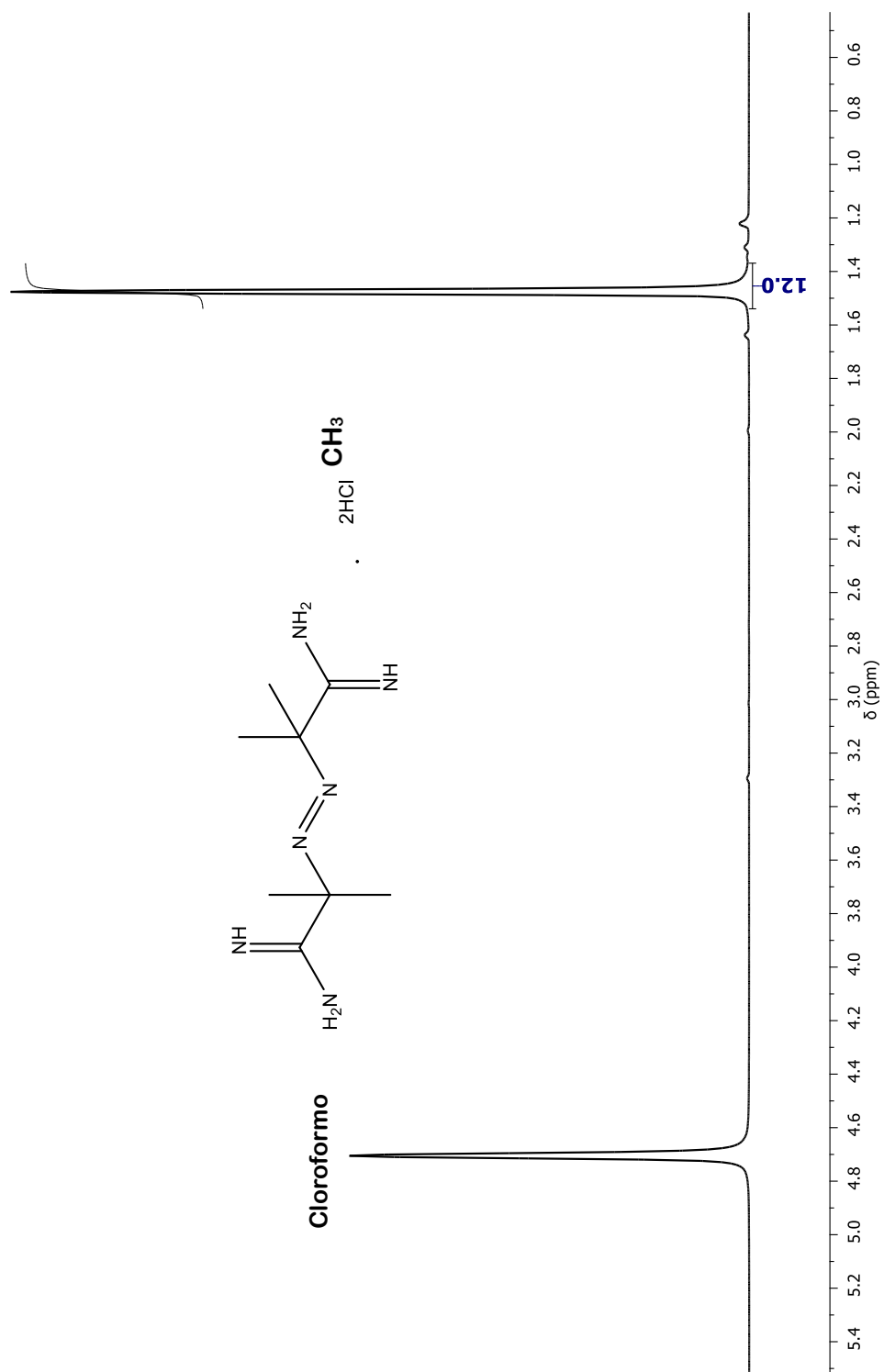


Figura A. 1 Espectro de RMN- ^1H del iniciador dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metil-propionamida) en CDCl_3 .

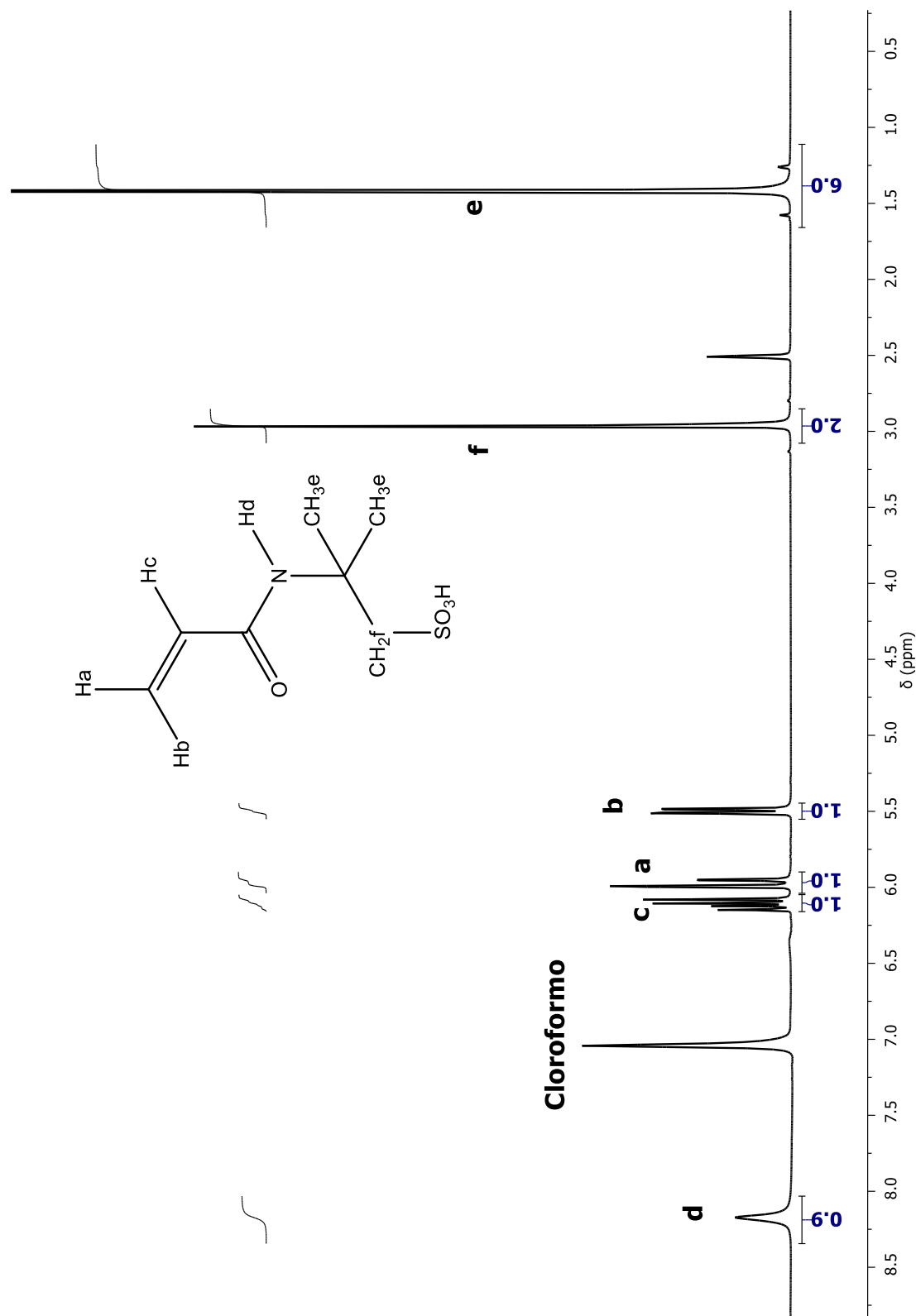
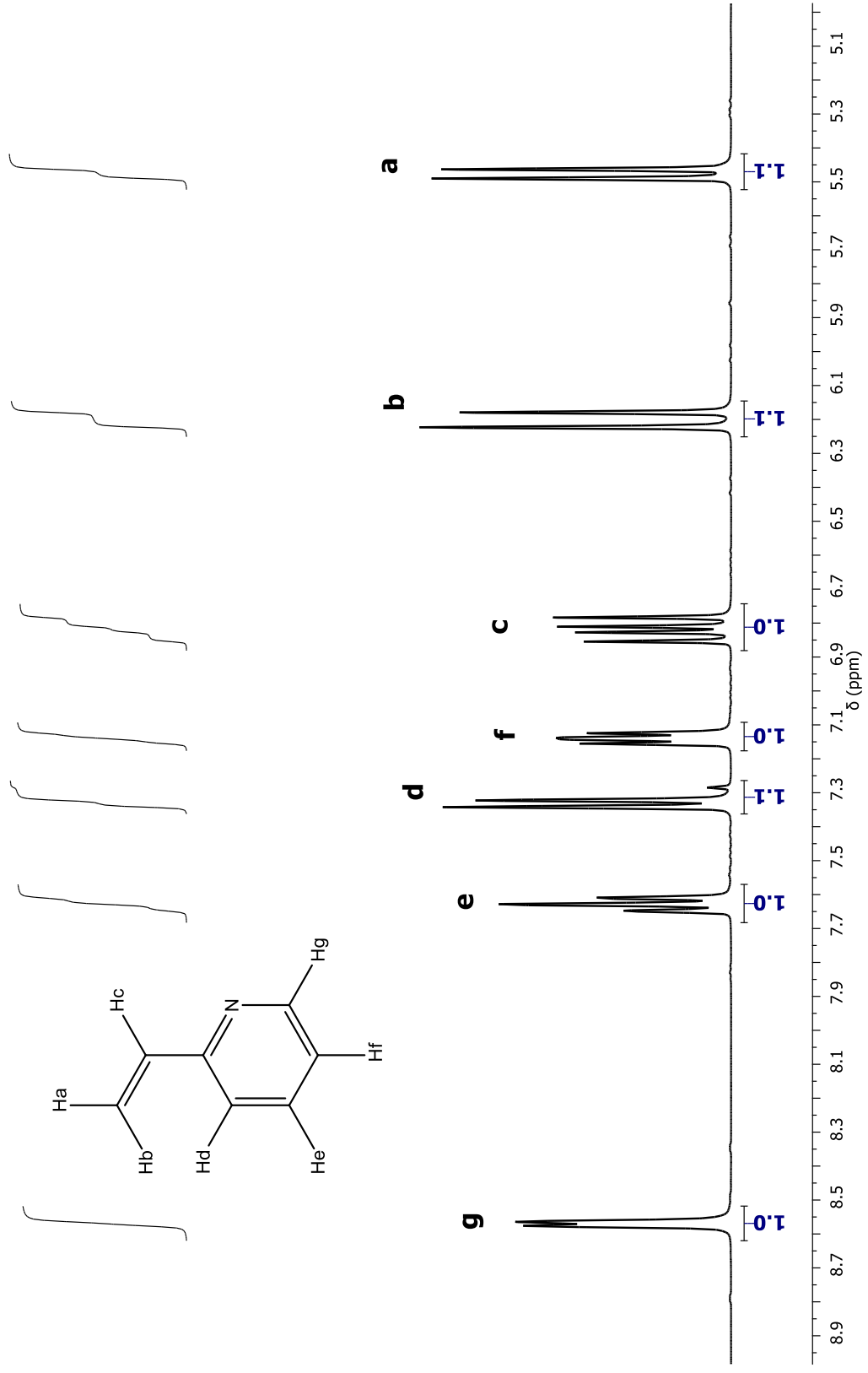
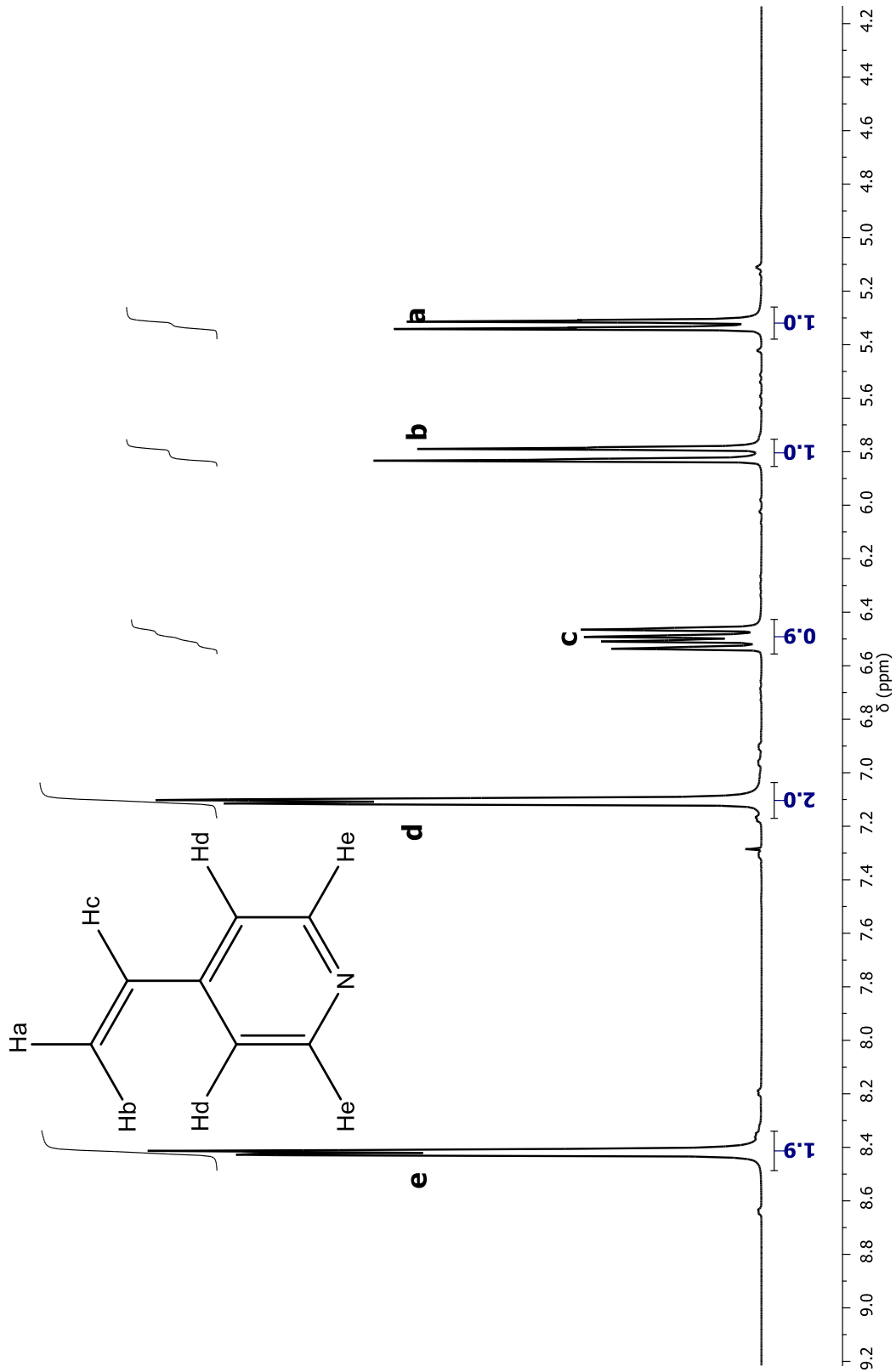


Figura A. 2 Espectro de RMN-¹H del monómero ácido 2-acrilamido-2-metil -1-propanosulfónico en CDCl₃.





REFERENCIAS

- [1] R. R. J. Francisco, "Eliminación de metales alcalinos de polioles mediante intercambio iónico," *Universidad de Castilla-La Mancha*, **1995**.
- [2] B. M. Misra and M. Ramaswamy, "Studies on Cesium Uptake by Phenolic Resins," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 255–267, Feb **1992**.
- [3] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, and M. Barczak, "Selective removal of heavy metal ions from industrial wastewaters by ion-exchange," *Przem. Chem.*, vol. 85, no. 4, **2006**.
- [4] S. Durmaz and O. Okay, "Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid sodium salt-based hydrogels: Synthesis and characterization," *Polymer (Guildf)*., vol. 41, no. 10, pp. 3693–3704, **2000**.
- [5] R. V. Davies, J. Kennedy, E. S. Lane, and J. L. Willans, "Syntheses of metal complexing polymers. IV. Polymers containing miscellaneous functional groups," *J. Appl. Chem.*, vol. 9, no. 7, pp. 368–371, May **2007**.
- [6] H. R. Allcock *et al.*, "Phenyl phosphonic acid functionalized poly[aryloxyphosphazenes] as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 47–54, **2002**.
- [7] H. Masanori, *Polyelectrolytes: science and technology*. Marcel Dekker, Inc. New York, pp. 3-5, **1992**.
- [8] A. Warshawsky, "Selective ion exchange polymers," *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 109, no. 1, pp. 171–196, **1982**.
- [9] J. B. Joo, J. Park, and J. Yi, "Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 102–107, **2009**.
- [10] J. Fang, Z. Gu, D. Gang, C. Liu, E. S. Ilton, B. Deng, "Cr (VI) removal from aqueous solution by activated carbon coated with quaternized poly (4-vinylpyridine)," *ACS Publ. Environ. Sci. Technol.* Vol. 42, no. 13, pp. 4748–4753, **2007**.
- [11] D. Gang, S. K. Banerji, and T. E. Clevenger, "Chromium(VI) Removal by Modified PVP-Coated Silica Gel," *Pract. Period. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste Manag.*, vol. 4, no. 3, pp. 105–110, Jul **2000**.
- [12] A. Herrera-González, M. Caldera-Villalobos and A.A Peláez-Cid, "Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite," *J. Environ. Manage. Elsevier*, Vol. 234, pp. 237-244, **2019**.

- [13] M. C. Villalobos, A. A. Peláez Cid, and A. M. H. González, "Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups," *J. Environ. Manage.*, vol. 177, pp. 65–73, **2016**.
- [14] V. Panic, S. Seslija, A. Nestic, and S. Velickovic, "Adsorption of azo dyes on polymer materials," *Hem. Ind. Ind.*, vol. 67, no. 6, pp. 881–900, **2013**.
- [15] Internationale de chimie pure et appliquée. P, "Compendium of polymer terminology and nomenclature: IUPAC recommendations, 2008," *Choice Rev. Online*, vol. 47, no. 01, pp. 47-0284-47-0284, **2013**.
- [16] C. Lárez Velázquez, "Curso 6: Introduccion a los Polielectrolitos," Mérida, Venezuela, **2003**.
- [17] I. Fernández, "Polímeros en Solución y Aplicación de los Polímeros en la industria Petrolera" *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **2003**.
- [18] G. Grest, L. Fetters, J. S. Huang, "Advances in Chemical Physics: Polymeric Systems." *edited by I. P. and S. Rice*, Wiley, **1996**.
- [19] K. S. Schanze and A. H. Shelton, "Functional polyelectrolytes," *Langmuir*, vol. 25, no. 24, pp. 13698–13702, Dec **2009**.
- [20] S. L. Barker, D. Ross, M. J. Tarlov, M. Gaitan, and L. E. Locascio, "Control of flow direction in microfluidic devices with polyelectrolyte multilayers," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 24, pp. 5925–5929, Dec **2000**.
- [21] B. L. Rivas and A. Maureira, "Water-soluble polyelectrolytes containing sulfonic acid groups with metal ion binding ability by using the liquid phase polymer based retention technique," in *Macromolecular Symposia*, vol. 270, no. 1, pp. 143–152, **2008**.
- [22] S. Çavuş and G. Gürdağ, "Competitive heavy metal removal by poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-itaconic acid)," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 9, pp. 1209–1217, Sep **2008**.
- [23] A. Nešić, V. Panic, A. Onjia and S.J. Velickovic, "The enhanced removal of cationic dyes in binary system using novel copolymers with two kinds of acidic groups," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 476, pp. 24–34, **2015**.
- [24] R. Bera, A. Dey, and D. Chakrabarty, "Tuning of the swelling and dye removal efficacy of poly(acrylamide-AAMPS)-based smart hydrogel," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 4, pp. 743–755, Mar **2017**.
- [25] B. S. Kaith and R. Jindal, "Superabsorbent hydrogels from poly(acrylamide-co-acrylonitrile) grafted Gum ghatti with salt, pH and temperature responsive properties," *Der Chemica Sinica*, Vol. 1 No. 2, pp. 92-103, **2010**.

- [26] G. Babaladimath and V. Badalamoole, "Silver nanoparticles embedded pectin-based hydrogel: a novel adsorbent material for separation of cationic dyes." *Polymer bulletin*. Springer **2018**.
- [27] L. Yin, L. Fei, F. Cui, C. Tang, and C. Yin, "Superporous hydrogels containing poly(acrylic acid-co-acrylamide)-*o*-carboxymethyl chitosan interpenetrating polymer networks," *Biomaterials*, vol. 28, pp. 1258–1266, **2007**.
- [28] G. Crini, "Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer," *Dye. Pigment.*, vol. 77, no. 2, pp. 415–426, **2008**.
- [29] J. García-Serrano, A. M. Herrera, F. Pérez-Moreno, M. A. Valdez, and U. Pal, "Synthesis of novel ionic polymers containing arsonic acid group," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, no. 11, pp. 1627–1634, Jun **2006**.
- [30] T. Zayas, M. Percino, J. Cardoso, V. C.- Polymer, "Novel water-soluble polyelectrolytes with arsonic acid group for flocculation application," *Elsevier*, **2000**.
- [31] Q. Li, Q.-Y. Yue, Y. Su, B.-Y. Gao, and L. Fu, "Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, pp. 370–380, **2007**.
- [32] S. Iconomopoulou and G. A. Voyiatzis, "The effect of the molecular orientation on the release of antimicrobial substances from uniaxially drawn polymer matrixes," *J. of controlled release. Elsevier*, Vol. 103, pp. 451-464, Mar **2005**.
- [33] S. B. Lee, R. R. Koepsel, S. W. Morley, K. Matyjaszewski, Y. Sun, and A. J. Russell, "Permanent, nonleaching antibacterial surfaces, 1. Synthesis by atom transfer radical polymerization," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 3, pp. 877–882, May **2004**.
- [34] B. Dizman, M. O. Elasri, and L. J. Mathias, "Synthesis and antimicrobial activities of new water-soluble bis-quaternary ammonium methacrylate polymers," *Artic. J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 94, no.2, pp. 635-642, Oct **2004**.
- [35] S. Lenoir, C. Pagnouille, C. Detrembleur, M. Galleni, and R. Jérôme, "New antibacterial cationic surfactants prepared by atom transfer radical polymerization," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, no. 3, pp. 1214–1224, Feb. **2006**.
- [36] G. Lu, D. Wu, R. Fu, "Studies on the synthesis and antibacterial activities of polymeric quaternary ammonium salts from dimethylaminoethyl methacrylate," *React. and Funct. Polym. Elsevier*. Vol. 67, no.4, pp. 355-366, Apr **2007**.

- [37] Y. Li, L. Hong, Y. Chen, H. Wang, X. Lu, M. Yang, "Poly (4-vinylpyridine)/carbon black composite as a humidity sensor," *Sensors and Act. B: Chem, Elsevier*, Vol. 123, no. 1, pp. 554-559, Apr **2007**.
- [38] N. M. Mahmoodi, A. Maleki, B. Hayati, U. Sadeghi, and F. Najafi, "Synthesis of cationic polymeric adsorbent and dye removal isotherm, kinetic and thermodynamic," *J. of Ind. and Eng. Chem*, Vol. 20 no. 5, pp. 2745-2753, Sep **2014**.
- [39] R. Everaers, A. Johner, and J.-F. Joanny, "Polyampholytes: From Single Chains to Solutions," *Macromolecules*, Vol. 30, no. 26, pp. 8478-8498, **1997**.
- [40] O. Stoilova, N. Koseva, N. Manolova, and I. Rashkov, "Polyelectrolyte complex between chitosan and poly(2-acryloylamido-2-methylpropanesulfonic acid)," *Polym. Bull.*, vol. 43, no. 1, pp. 67–73, **1999**.
- [41] R. Coşkun, "Removal of cationic dye from aqueous solution by adsorption onto crosslinked poly(4-vinylpyridine/crotonic acid) and its N-oxide derivative," *Polym. Bull.*, vol. 67, no. 1, pp. 125–140, Jun. **2011**.
- [42] M. Zhu, L. Lee, H. Wang, Z. Wang, "Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud," *J. of Hazardous Mat. Elsevier*, Vol. 149, no. 3, pp. 735-741, Nov **2007**.
- [43] J. Coetzee, *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities. IUPAC*, **2016**.
- [44] C. F. Ferraro, "Organic solvents: Physical properties and methods of purification," *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 61, no. 2, pp. 478, **2005**.
- [45] J. W. Wackerly and J. F. Dunne, "Synthesis of Polystyrene and Molecular Weight Determination by ¹H NMR End-Group Analysis," *J. Chem. Educ.*, vol. 94, no. 11, pp. 1790–1793, Nov. **2017**.
- [46] O. Miramontes and K. Volke, "Fronteras de la física en el siglo XXI," México **2013**.
- [47] F. Díaz del Castillo, "Introducción a los nanomateriales.," *Departamento de Ingeniería*, México **2012**.
- [48] F. Heiligtag, M. Niederberger, "The fascinating world of nanoparticle research," *Materials today, Elsevier*, Vol. 16, no. 7-8, pp. 262-271, July **2013**.
- [49] S. Dominguez, "Síntesis de nanopartículas metálicas y de zeolitas para catálisis y separación de gases," México, **2012**.
- [50] L. D'Souza, "Synthesis, characterization and applications of metal and metal oxide nanoparticles," *Jacobs university*, Bremen **2006**.

- [51] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo Nano*, Vol. 5, No. 1, México Jun **2012**.
- [52] J. García-Serrano, U. Pal, A. M. Herrera, P. Salas, and C. Ángeles-Chávez, "One-Step 'Green' Synthesis and Stabilization of Au and Ag Nanoparticles Using Ionic Polymers," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 16, pp. 5146–5153, Aug **2008**.
- [53] J. Koetz and S. Kosmella, "Polyelectrolytes and nanoparticles," *Springer*, **2007**.
- [54] F. Kretschmer, U. Mansfeld, S. Hoepfner, M. D. Hager and U. S. Schubert "Tunable synthesis of poly (ethylene imine)–gold nanoparticle clusters," *Chem. Commun* Vol. 50, pp. 88-90, **2014**.
- [55] J.-H. Lee, B.-S. Park, H.-G. Ghang, H. Song, and S. Y. Yang, "Nano-Protrusive Gold Nanoparticle-Hybridized Polymer Thin Film as a Sensitive, Multipatternable, and Antifouling Biosensor Platform," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 16, pp. 13397–13405, Apr **2018**.
- [56] M. Caldera-Villalobos, A. M. Herrera-González, and J. García-Serrano, "Polyelectrolytes based on poly(p-acryloyloxybenzaldehyde) with arsonic acid groups useful in the colloidal synthesis of silver nanoparticles," *J. Polym. Res.*, vol. 25, no. 8, Aug **2018**.
- [57] T. Tamai, M. Watanabe, Y. Hatanaka, H. Tsujiwaki, N. Nishioka, and K. Matsukawa, "Formation of Metal Nanoparticles on the Surface of Polymer Particles Incorporating Polysilane by UV Irradiation," *Langmuir*, vol. 24, no. 24, pp. 14203–14208, Dec **2008**.
- [58] S. Arceivala and S. Asolekar, "Wastewater treatment for pollution control and reuse, 3rd Edition," *MacGraw-Hill*, **2006**.
- [59] J. C. Vargas Aliaga, and E. Alberto, "Remoción de materia orgánica en un sistema de biodiscos para el tratamiento de aguas residuales urbanas de los efluentes las vírgenes huancayo a nivel de laboratorio," UNCP, Perú **2015**.
- [60] R. Alpuche, I. Wong, and G. Verde, "Remoción del colorante azul reactivo de remazol brillante (rbb) a través del uso de un complejo polielectrolito biodegradable," FCB, UANL, **2000**.
- [61] M. G. Rodríguez, "Efluentes Con Productos Xenobióticos," *Ingeniería del Agua*, vol. 5, no. 4, pp. 47–54, **1998**.
- [62] A. Mishra, J. Jacob, K. Mullen, "Synthesis of aminocarbazole–anthraquinone fused dyes and polymers," *Dyes and Pigments*, Elsevier, Vol. 75, no. 1, pp. 1-10, **2007**.
- [63] C. Fleischmann, M. Lievenbrück, and H. Ritter, "Polymers and Dyes: Developments and Applications," *Polymers (Basel)*, vol. 7, pp. 717–746, **2015**.

- [64] A. Rodriguez Fernández, "Trtamientos avanzados de aguas residuales industriales," Madrid, **2006**.
- [65] R. V. Shende and V. V. Mahajani, "Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye," *Waste Manag.*, vol. 22, no. 1, pp. 73–83, **2002**.
- [66] X. Quan, X. Liu, L. Bo, S. Chen, Y. Zhao, and X. Cui, "Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbons with microwave irradiation," *Water Res.*, vol. 38, no. 20, pp. 4484–4490, **2004**.
- [67] M. Vilaseca, V. López-Grimau, C. Gutiérrez-Bouzán, and M. Crespi, "Métodos de eliminación del color en efluentes de tintura textil," *Rev. Quim. Text.*, no. 212, pp. 22–26, **2015**.
- [68] T. Saleh, I. Rachman and S. A. Ali, "Tailoring hydrophobic branch in polyzwitterionic resin for simultaneous capturing of Hg (II) and methylene blue with response surface optimization," *nature*, Vol. 7, no. 4573, **2007**.
- [69] A. M. Herrera-González, A. A. Peláez-Cid, and M. Caldera-Villalobos, "Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 92, no. 7, **2017**.
- [70] M. Wang *et al.*, "Hierarchical porous chitosan sponges as robust and recyclable adsorbents for anionic dye adsorption," *nature*, Vol. 7, no. 18054, **2017**
- [71] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, and M. Sillanpää, "EDTA-Cross-Linked β -Cyclodextrin: An Environmentally Friendly Bifunctional Adsorbent for Simultaneous Adsorption of Metals and Cationic Dyes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 17, pp. 10570–10580, Sep **2015**.
- [72] É. Euvrard, N. Morin-Crini, C. Druart, J. Bugnet, B. Martel, C. Cosentino, V. Moutarlier and G. Crin, "Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters," *Beilstein J. of Org. Chem*, Vol. 12, pp. 1826–1838, **2016**.
- [73] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, L. Chen, S. Kalliola, J. Tang, E. Iakovleva, K.C. Tam and M. Sillanpää, "One-pot synthesis of trifunctional chitosan-EDTA- β -cyclodextrin polymer for simultaneous removal of metals and organic micropollutants," *nature*, Vol. 7, no. 15811, **2017**.
- [74] S. Pandey and S. B. Mishra, "Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: Synthesis, characterizations and applications," *Artic. J. Sol-Gel Sci. Technol.* Vol. 59, pp. 73-94, April **2011**.

- [75] E. Makhado, S. Pandey, ... P. N.-J. of colloid and, and undefined 2018, "Preparation and characterization of xanthan gum-cl-poly (acrylic acid)/o-MWCNTs hydrogel nanocomposite as highly effective re-usable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions," *J. of Col. and Int. Sci. Elsevier*, Vol 513, pp. 700-714, **2018**.
- [76] X. Sun, B. Liu, Z. Jing, H. Wang, "Preparation and adsorption property of xylan/poly (acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent," *Carb. Polym. Elsevier*, Vol. 118, pp. 16-23, **2015**.
- [77] E. S. A. Hegazy, H. Kamal, N. A. Khalifa, and G. A. Mahmoud, "Separation and extraction of some heavy and toxic metal ions from their wastes by grafted membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 4, pp. 849–860, Jul. **2001**.
- [78] J. Chen, S. Wu, K. Chong, "Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption," *Carbon, Elsevier*, Vol. 41, no. 10, pp. 1979-1986, **2003**.
- [79] V. M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, and E. D. Smith, "Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 19, pp. 4449–4456, Oct. **2003**.
- [80] A. A. Peláez-Cid, A. M. Herrera-González, M. Salazar-Villanueva, and A. Bautista-Hernández, "Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization," *J. Environ. Manage.*, vol. 181, pp. 269–278, **2016**.
- [81] P. Hernández-Carranza, *et. al.*, "Characterization of red prickly pear peel (*Opuntia ficus-indica* L.) and its mucilage obtained by traditional and novel methodologies," *J. of Food M. and Charac. Springer*, Vol. 13, no. 2, pp. 1111-1119, June **2019**.
- [82] A. Peláez-Cid, I. V. Velázquez-Ugalde, A.M. Herrera-Gonzalez, J. García-Serrano, "Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization," *J. of Environ. Manage. Elsevier*, Vol. 130, pp. 90-97, **2013**.
- [83] M. Caldera-Villalobos, A.-A. Peláez-Cid, M.-A. Martins-Alho, and A.-M. Herrera-González, "Removal of textile dyes in wastewater using polyelectrolytes containing tetrazole groups," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 12, pp. 2394–2402, Dec. **2018**.