

Mineral de la Reforma, Hgo., a 11 de julio de 2023

Número de control: ICBI-D/1090/2023

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Diseño y síntesis de polielectrolitos ácidos, básicos y anfóteros para obtener materiales funcionales con aplicaciones de intercambio iónico”** realizado por la sustentante **Mari Carmen Reyes Angeles** con número de cuenta **243686** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

Dra. Ana María Herrera González
Directora de tesis

Dr. Jesús García Serrano
Codirector

Dra. Nayely Trejo Carbajal
Titular

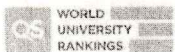
Dr. Mariela Vargas Ramírez
Suplente

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandovar
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: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx





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

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

**“Diseño y síntesis de polielectrolitos ácidos, básicos y anfolitos
para obtener materiales funcionales con aplicaciones en
intercambio iónico.”**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Doctora en Ciencias de los Materiales

PRESENTA

Mari Carmen Reyes Angeles

DIRECTORA DE TESIS:

Dra. Ana María Herrera González

CO-DIRECTOR

Dr. Jesús García Serrano

Mineral de la Reforma, Hgo., agosto del 2023.

Dedicado a mi pequeña Victoria Zoé con todo el corazón, gracias por acompañarme y reconfortarme.

Eres mi motivación siempre.

Te amo.

Agradecimientos

Todo el trabajo realizado fue posible gracias a la dirección de la Dra. Ana María Herrera González, a quien agradezco profundamente por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por todo el conocimiento y la experiencia que compartió conmigo en cada una de sus correcciones. Agradezco infinitamente su amistad, paciencia, sus consejos y haber confiado en mí incluso cuando yo no lo hacía. Gracias por su ejemplo, porque soy testigo del amor que le tiene a la ciencia y en este tiempo que he compartido a su lado, también he comprendido que el valor de la honestidad y la lealtad es algo que debe cosecharse continuamente.

Al Dr. Jesús García Serrano por la contribución a mi formación, el tiempo dedicado a la revisión de mi trabajo y por estar al pendiente de cada paso.

A la Dra. Nayely Trejo Carbajal, por su guía y esmero en la aclaración de cada una de mis dudas académicas y en el trabajo de laboratorio. Aprecio mucho sus consejos, apoyo incondicional y sobre todo su amistad.

A la Dra. Marissa Vargas Ramírez, por las valiosas observaciones a este trabajo. A todos los doctores que contribuyeron a mi formación durante el doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por los recursos otorgados para la realización de este proyecto a través de la beca de manutención CONACyT-891627.

Al Dr. Carlos Enrique Cuevas Suárez por compartir sus conocimientos, asesorías, pero sobre todo por brindarme su amistad.

A Fernanda Ramirez Ayala por su amistad, compañía y complicidad en esta etapa.

A mis compañeros de laboratorio Miguel, Fernando, Esmeralda, y Ricardo por su amistad y compañía en el laboratorio.

También quiero mencionar a los chicos de licenciatura, Bernardo, Sebastián, Mady, David, Leonardo, Angel, Brayan, Karencita, Alecita, Andrea, Ximenita y Gael. Todos los días era un nuevo reto para mí, cada uno dejó recuerdos memorables y fue un honor trabajar con ustedes.

Con todo mi amor y respeto a mi madre, Sra. Juanita Angeles Hernández, usted siempre ha sido mi ejemplo de lucha y superación, no tengo palabras para agradecer todo el apoyo que me ha brindado incondicionalmente. Al resto de mi familia, hermanos, sobrinos, gracias por su comprensión y ayuda, por siempre escucharme y estar al pendiente.

Finalmente, y no menos importante, a mi pequeña familia César Cruz Martínez y la niña de mis ojos Victoria Zoé Cruz Reyes, gracias por sostenerme en los altibajos de esta etapa, ustedes son mi fortaleza, quienes me acompañan al final del día y por quienes continúo al siguiente sin darme por vencida, los amo infinitamente.

A todos, GRACIAS.

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio de polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la **Dra. Ana María Herrera González** y el **Dr. Jesús García Serrano**.

Índice

Símbolos y abreviaturas	16
Resumen	20
Contribuciones	21
Congresos.....	22
Distinciones.....	24
Objetivo general	25
CAPÍTULO 1 Marco teórico	26
1.1 Síntesis de polielectrolitos	29
1.2 Aplicaciones de polielectrolitos en intercambio iónico	33
1.3 Polielectrolitos en la síntesis de nanopartículas metálicas	39
CAPÍTULO 2.....	45
Síntesis de monómeros básicos y polianfolitos con aplicaciones en intercambio iónico.....	45
2.1 Antecedentes	46
2.2 Desarrollo experimental.....	47
2.3 Síntesis de monómeros con grupos básicos.....	47
2.3.1 Síntesis del monómero 2-metacriloilamidopiridina (2MAAP)	47
2.3.2 Síntesis del monómero 2-alilpiridincarbamato (2APC).....	48
2.3.3 Síntesis del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC).....	49
2.4 Síntesis de polielectrolitos	49
2.4.1 Síntesis del polielectrolito ácido poli(BMAEP)	50
2.4.2 Obtención del polianfolito poli(BMAEP-co-2MAAP)	51
2.4.3 Obtención del polianfolito poli(BMAEP-co-2APC).....	51
2.4.4 Obtención del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC).....	53

2.4.5 Obtención de polielectrolitos con grupos ácido sulfónico derivados de la polietilenimina PEI.....	54
2.4.6 Síntesis de un macroelectrolito catiónico	55
2.4.7 Sol-gel de los polímeros.....	57
2.4.8 Análisis termogravimétrico	58
2.4.9 Punto de carga cero.....	58
2.4.10. Densidad aparente.....	59
2.5 Discusión de resultados	59
2.5.1 Caracterización de las materias primas 2- y 4-aminopiridina (2AP, 4AP)	60
2.5.2 Caracterización del monómero 2-metacriloilaminopiridina (2MAAP)	62
2.5.3 Caracterización del monómero 2-alilpiridincarbamato (2APC)	65
2.5.4 Caracterización del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC)	68
2.5.5 Caracterización del monómero BMAEP y el polímero poli(BMAEP)	72
2.5.6 Copolimerización de los monómeros 2MAAP, 2APC y 4APC con bis (2metacriloiloxietilfosfónico) (BMAEP)	73
2.5.7 Caracterización del polianfolito obtenido por modificación química de la polietilenimina con 2-formilbencensulfonato de sodio (PEI-1).	79
2.5.8 Caracterización del polianfolito obtenido por modificación química de la polietilenimina con 4-formilbencen-1,3-disulfonato de sodio (PEI-2) ..	80
2.5.9 Caracterización del macroelectrolito con grupos piridino.	84
2.6 Conclusiones	86
CAPÍTULO 3.....	87
a) Remoción de colorantes textiles utilizando polianfolitos sintetizados a partir de monómeros de aminopiridina	87
3.1 Antecedentes	88

3.2 Adsorción de colorantes en soluciones ideales	89
3.3 Aplicación de los polielectrolitos como adsorbentes de colorantes textiles	93
3.4 Discusión de resultados.....	93
3.4.1 Adsorción estática de colorantes	93
3.4.2 Cinética de adsorción.....	100
3.4.3 Construcción de isothermas de adsorción	103
3.5 Conclusiones	111
b) Remoción de colorantes textiles utilizando polianfolitos derivados de polietilenimina.....	112
3.6 Antecedentes	113
3.7 Aplicación de los polianfolitos PEI-1 y PEI-2 como adsorbentes de colorantes textiles	114
3.8 Discusion de resultados.....	115
3.8.1 Cinética de adsorción.....	115
3.8.2 Adsorción estática de colorantes	117
3.8.3 Construcción de isothermas de adsorción	117
3.9 Conclusiones	119
CAPÍTULO 4.....	120
Síntesis de nanopartículas de Au y Ag con un macroelectrolito de tipo básico.....	120
4.1 Antecedentes	121
4.2 Metodología experimental	122
Síntesis de nanopartículas metálicas utilizando un macroelectrolito con grupos piridino.....	122
4.3 Discusión de resultados	123

4.3.1 Formación de nanopartículas de Au utilizando un macroelectrolito con grupos piridino	123
4.3.2 Formación de nanopartículas de Ag utilizando un macroelectrolito con grupos piridino.....	128
4.4 Conclusiones	131
Anexos.....	132
Referencias	144

Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de los polielectrolitos de acuerdo a la localización de los sitios cargados.	28
Figura 2. Ejemplos de grupos iónicos de tipo catiónico.	30
Figura 3. Polielectrolito que contiene un catión cobaltocenio para el transporte de iones.	31
Figura 4. Polímeros naturales que pueden modificarse: a) quitosano, b) celulosa, c) dextrano y d) ciclodextrina.	32
Figura 5. Monómeros aniónicos para la obtención de polielectrolitos con grupos ácidos.	33
Figura 6. Polielectrolitos ácidos como el a) ácido poliacrílico, b) ácido polimetacrílico y c) biopolímeros como el xantano, ejemplos de materiales adsorbentes.....	35
Figura 7. Resina de epiclorohidrina-dimetilamina utilizada como adsorbente.....	36
Figura 8. Resina melamina-formaldehído.	37
Figura 9. Esquema de la síntesis del hidrogel PVPA-BMEP.....	38
Figura 10. Monómeros utilizados para la síntesis de nanocompósitos de tipo hidrogel.....	38

Figura 11. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de oro con forma de rodillos, cuasiesférica, y prismas triangulares.	42
Figura 12. Polielectrolitos para la síntesis de nanopartículas metálicas.	43
Figura 13. Estructuras de monómeros básicos y ácidos.....	46
Figura 14. Síntesis de un polielectrolito con grupos ácido fosfónico.....	50
Figura 15. Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2MAAP).	51
Figura 16. Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2APC).	52
Figura 17. Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-4APC).	53
Figura 18. Modificación química de polietilenimina con formilbencensulfonatos. .	54
Figura 19. Síntesis del macroelectrolito con grupos piridino.	56
Figura 20. Espectro FT-IR de las materias primas a) 2-aminopiridina y b) 4-aminopiridina.....	60
Figura 21. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz de a) 2AP y b) 4AP en D ₂ O.	62
Figura 22. Espectro FT-IR del monómero 2-metacriloilaminopiridina (2MAAP). ..	63
Figura 23. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del monómero 2MAAP en CDCl ₃	64
Figura 24. Espectro de RMN- ¹³ C a 400 MHz del monómero 2MAAP en CDCl ₃	65
Figura 25. El espectro FT-IR del monómero 2-alilpiridincarbamato (2APC).....	66
Figura 26. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del monómero 2APC en CDCl ₃	67
Figura 27. Espectro de RMN- ¹³ C a 400 MHz del monómero 2APC en CDCl ₃	68
Figura 28. El espectro FT-IR del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC).....	69
Figura 29. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del monómero 4APC en CDCl ₃	70
Figura 30. Espectro de RMN- ¹³ C a 400 MHz del monómero 4APC en CDCl ₃	71
Figura 31. Interacciones de los monómeros a) 4APC y b) 2APC.	72
Figura 32. Espectro de FT-IR del monómero BMAEP y el poli(BMAEP).	73

Figura 33. Termogramas del poli(BMAEP) y el copolímero poli(BMAEP-co-2MAAP).	75
Figura 34. Termogramas del a) copolímero poli(BMAEP-co-2APC) y b) poli(BMAEP-co-4APC).	77
Figura 35. Espectro FT-IR de la PEI y del polielectrolito PEI-1.	79
Figura 36. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del polielectrolito PEI-1 en D ₂ O	80
Figura 37. Espectro FT-IR de la PEI y el polielectrolito PEI-2	81
Figura 38. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del polielectrolito PEI-2 en D ₂ O.	82
Figura 39. Termogramas de PEI, PEI-1 y PEI-2.	84
Figura 40. a) Espectro FT-IR y b) Espectro de RMN- ¹ H del macroelectrolito con grupos básicos.	85
Figura 41. Polielectrolitos utilizados como materiales adsorbentes.	88
Figura 42. Estructura de colorantes catiónicos.	89
Figura 43. Estructura de colorantes aniónicos.	90
Figura 44. Porcentajes de adsorción de las soluciones de colorantes textiles con concentración inicial de 500 mg dm ⁻³ , con el polielectrolito poli(BMAEP).	94
Figura 45. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm ³ , con el polianfolito poli(MAEP-co-2MAAP).	95
Figura 46. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm ³ , con el polianfolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción a) 1:1 y b) 1:2.	97
Figura 47. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm ³ , con el polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporción a) 1:1 y b) 1:2.	99
Figura 48. Gráficos cinéticos de pseudo-segundo orden para la adsorción de colorantes aniónicos y catiónicos.	101

Figura 49. Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BG4, BB9 y BV3, b) BB1, c) AB74 y DT86 y d) AY73.....	106
Figura 50. Isotermas de Langmuir del polielectrolito poli(BMAEP-co-2MAAP) para la adsorción de: a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74 y DT86 y c) AY73.....	107
Figura 51. Isotermas de Langmuir para el polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:1 para colorantes básicos a) y b) y ácidos c) y d).....	108
Figura 52. Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74 y DT86 y c) AY73.	109
Figura 53. Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74 y DT86 y c) AY73, con el polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) 1:1.....	110
Figura 54. Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74 y DT86 y c) AY73, con el polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) 1:2.....	111
Figura 55. Estructura de colorantes aniónicos y catiónicos estudiados.....	114
Figura 56. Cinética de pseudo-segundo orden para el sistema a) PEI-1 y b) PEI-2.....	116
Figura 57. Porcentajes de adsorción de colorantes, con los polianfolitos PEI-1 y PEI-2.	117
Figura 58. Isotermas de Langmuir para la adsorción de BG4, BB9, DR28 y NET sobre los polielectrolitos a) PEI-1 y b) PEI-2.	119
Figura 59. Polielectrolitos poli(AAMPS), poli(2-VP-co-AAMPS) y poli(4-VP-co-AAMPS), los cuales son capaces de reducir los iones Ag^+ a Ag^0	121
Figura 60. Estructura del macroelectrolito M2 utilizado para la reducción de iones metálicos y como agente estabilizador de NPs metálicas.	122
Figura 61. Evolución temporal del espectro UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito M2.....	124

Figura 62. Imágenes de TEM de nanoestructuras de Au estabilizadas con el macroelectrolito M2 en medio acuoso a los 35 días de reacción.	125
Figura 63. Distribución de formas de nanoestructuras anisotrópicas estabilizadas con M2.	126
Figura 64. Evolución temporal del espectro UV-Vis de la solución coloidal de NPs-Au obtenidas con la relación 3:1, M2: HAuCl ₄	127
Figura 65. Imágenes de TEM e histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de Au en relación 3:1, M2: HAuCl ₄	128
Figura 66. Evolución temporal de los espectros UV-Vis de las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag en relación 1:3, M2: AgNO ₃	130

ANEXO 1

Figura A 1. Diagrama HSQC del monómero 2MAAP. (CDCl ₃ , 100 MHz para ¹³ C, 400 MHz para ¹ H).....	132
Figura A 2. Diagrama HSQC del monómero 2APC. (CDCl ₃ , 100 MHz para ¹³ C, 400 MHz para ¹ H).....	133
Figura A 3. Diagrama HSQC del monómero 4APC. (CDCl ₃ , 100 MHz para ¹³ C, 400 MHz para ¹ H).....	134
Figura A 4. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del macroelectrolito M1 hexaquis (4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno en CDCl ₃	135
Figura A 5. DSC del monómero 2MAAP.	136
Figura A 6. DSC del monómero 2APC.....	137
Figura A 7. DSC del monómero 4APC.....	138
Figura A 8. Primera derivada del polielectrolito poli(BMAEP).	139
Figura A 9. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-2MAAP)	139
Figura A 10. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:1.	140

Figura A 11. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporcion 1:2.	140
Figura A 12. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporcion 1:1.	141
Figura A 13. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporcion 1:2.	141
Figura A 14. TGA poli(2MAAP)	142
Figura A 15. Espectros FT-IR de los copolímeros poli(BMAEP-co-2MAAP), poli(BMAEP-co-2APC), poli(BMAEP-co-4APC).	143

Índice de Tablas

Tabla 1. Peso de monómeros utilizados para la síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2APC).....	52
Tabla 2. Peso de los monómeros utilizados para la síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2APC).....	53
Tabla 3. Temperaturas de fusión, entalpías de fusión y porcentaje de pureza de 2MAAP, 2APC y 4APC obtenidos de DSC.	71
Tabla 4. Porcentaje en gel de los polielectrolitos	74
Tabla 5. Punto de carga cero pH_{pzc} de los polianfolitos.....	78
Tabla 6. Porcentaje en gel de los polianfolitos PEI-1 y PEI-2	83
Tabla 7. Características y curvas de calibración de colorantes.....	90
Tabla 8. Parámetros cinéticos de la adsorción de los colorantes BB9, BV3, BB1, BG4, AB74, AY73 y DT86.....	102
Tabla 9. Parámetros de Langmuir para los polielectrolitos con colorantes ácidos y básicos.....	105
Tabla 10. Características y curvas de calibración de colorantes.....	115
Tabla 11. Parámetros cinéticos de la adsorción de los colorantes BG4, BB9, DR28 y NET.....	116
Tabla 12. Parámetros de Langmuir para los polianfolitos PEI-1 y PEI-2.	118

Símbolos y abreviaturas

%	Porcentaje
°C	Grados Celsius
0D	0 dimensiones
1D	1 dimensión
2-AP	2-aminopiridina
2APC	2-alilpiridincarbamato
2D	2 dimensiones
2MAAP	2-metacriloilamidopiridina
3D	3 dimensiones
4-AP	4-aminopiridina
4APC	4-alilpiridincarbamato
AB74	Azul ácido 74
AgNO₃	Nitrato de plata
AIBN	2,2'-azobisisobutironitrilo
ATR	Reflectancia totalmente atenuada
AY73	Fluoresceína
BB1	Café básico 1
BB9	Azul básico 9
BG1	Verde básico 1
BMAEP	bis[2-(metacriloiloxi)etil]fosfato
BPO	Peróxido de benzoílo
BV3	Violeta básico 3
CDCl₃	Cloroformo deuterado
cm⁻¹	Número de onda

CQ	Canforquinona
d	Doble
D₂O	Óxido de deuterio
dd	Doble de doble
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DT86	Turquesa directo 86
EDAB	etil-4-(dimetilamino)benzoato
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
g	Gramos
h	Hora
HAuCl₄·3H₂O	Ácido tetracloroaúrico tri-hidratado
Hg	Mercurio
HSQC	Heteronuclear single quantum correlation
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K	Kelvin
m	múltiple
m²	Metro cuadrado
MB	Azul de metileno
MF	Resina melanina-formaldehído
mg	Miligramos
MHz	Megahertz
min	Minutos

mL	Mililitros
mmol	Milimol
N	Normalidad
N₂	Nitrógeno molecular
NaBH₄	Borohidruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetros
NP_s-Ag	Nanopartículas de Plata
NP_s-Au	Nanopartículas de Oro
PDTB	peróxido de di- <i>t</i> -butilo
PEI	Polietilenimina
PEI-1	Polietilenimina-1 grupo sulfónico
PEI-2	Polietilenimina-2 grupos sulfónicos
pH	Potencial de hidrógeno
pH_{pzc}	Punto de carga cero
poli(BMAEP-co-2APC)	poli-bis[2-(metacriloiloxi)etil]fosfato-co-2-alilpiridincarbamato
poli(BMAEP-co-2MAAP)	poli(bis-2-metacriloiloxi-etilfosfato-co-2-metacriloílamidopiridina),
poli(BMAEP-co-4APC)	poli-bis[2-(metacriloiloxi)etil]fosfato-co-4-alilpiridincarbamato)
ppm	Partes por millón
PVP	Polivinilpirrolidona
RMN-¹³C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN-¹H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN-2D	Resonancia Magnética Nuclear Bidimensional
s	Simple

SPR	Resonancia del plasmón superficial
T	Tiempo
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Ultravioleta visible
δ	Desplazamiento químico
δ	Movimiento de deformación
ΔH_{fus}	Entalpía de fusión
v	Movimiento de elongación

Resumen

Los polielectrolitos son materiales poliméricos que poseen propiedades específicas como el carácter hidrofílico, la capacidad de intercambio iónico e interacciones intermoleculares de largo alcance debido a la naturaleza de los grupos iónicos ácidos, básicos o ambos, que se encuentran presentes en las cadenas poliméricas de los polielectrolitos. Estas propiedades confieren a los polielectrolitos aplicaciones muy diversas, entre las que se encuentran: membranas de conducción protónica, ultrafiltración de iones, adsorción de colorantes aniónicos y/o catiónicos y estabilización de nanoestructuras. Siendo estas dos últimas aplicaciones el objeto de estudio de la presente tesis.

En el capítulo 1 de este trabajo se aborda un panorama general de los polielectrolitos, la síntesis y aplicación como adsorbentes y agentes reductores y estabilizadores de nanopartículas metálicas. En el capítulo dos se aborda el diseño y síntesis de nuevos monómeros básicos y polielectrolitos de tipo poliácidos y anfolitos a base de aminopiridina. El tercer capítulo se divide en dos partes, en la parte a) se aborda la adsorción de colorantes con polianfolitos derivados de aminopiridina y ácido fosfónico. En la parte b) se evalúan las capacidades adsorptivas de polianfolitos obtenidos mediante modificación química de polietilimina con formilbencensulfonatos. Finalmente, en el capítulo 4 se describe la aplicación de un macroelectrolito como reductor y estabilizador de nanoestructuras metálicas. Así como el estudio del tamaño y forma de las nanopartículas en función de los grupos funcionales básicos presentes en el macroelectrolito y de su concentración.

Contribuciones

Artículos publicados:

1. Ana María Herrera-González, **Mari Carmen Reyes-Angeles**, Alejandra Alicia Peláez-Cid, “Adsorption of anionic dyes using composites based on basic polyelectrolytes and physically activated carbon”. *Desalination and Water Treatment*, Vol.230, 2021, pag. 346–358. DOI: 10.5004/dwt.2021.27445.
2. **Mari Carmen Reyes-Angeles**, M. Caldera-Villalobos, J. García-Serrano, N. Trejo-Carbajal, S. C. Esparza-González, A. Lobo Guerrero-Serrano, Ana M. Herrera-González. “Green synthesis of 1D and 0D Ag nanostructures using oligomeric polyelectrolytes as reducing and stabilizing agents”. *Colloid and Polymer Science*. 300, 2022, pag. 961–971. DOI: 10.1007/s00396-022-05002-z
3. Nayely Trejo-Carbajal, Carlos E. Cuevas Suárez, **Mari Carmen Reyes-Angeles**, Ana M. Herrera-González. “Evaluation of eugenol-derived monomers as antimicrobial agents in dental resin composites”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, e54226. DOI: 10.1002/app.54226

Capítulos de libros:

1. Ana M. Herrera-González, M. Caldera-Villalobos, J. García-Serrano, **M. C. Reyes-Ángeles**, “Green Synthesis of Colloidal Metallic Nanoparticles Using Polyelectrolytes for Biomedical Applications”. In book: *Nanobiomaterial Engineering* Springer, Singapore, January 2020, pp. 91-108, Online ISBN: 9789813298408. DOI: 10.1007/978-981-32-9840-8_5.

Congresos

- Síntesis de polielectrolitos derivados de polietilenimina con aplicación en adsorción de colorantes textiles. M.C Reyes Ángeles, A.M. Herrera González, N. Trejo Carbajal. **XV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**. Celebrado en la UAEH-Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería del 28 al 30 de Septiembre del 2022.

- Synthesis of polybasic and polyampholyte polyelectrolytes based on 2-aminopyridine useful in ion exchange applications. Mari Carmen Reyes-Ángeles, Nayely Trejo-Carbajal, Jesús García-Serrano, Ana María Herrera-González, presented the contribution as Poster modality, in the C3. **Materials and the Environment Symposium at the XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

- Colloidal synthesis 1d and 0d ag nanostructures using oligomeric polyelectrolytes as reducing and stabilizing agents. Mari Carmen Reyes-Ángeles, Ana María Herrera-González, Martín Caldera-Villalobos, Jesús García-Serrano, Nayely Trejo-Carbajal, presented the contribution as Poster modality, in the C3. **Materials and the Environment Symposium at the XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

- Síntesis de polielectrolitos tipo polibásicos y polianfolitos a base de 2-aminopiridina con aplicaciones en intercambio iónico. Mari Carmen Reyes Angeles, Ana María Herrera González, Nayely Trejo Carbajal y Jesús García Serrano. **XIV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**. Celebrado en la UAEH-Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería del 9 al 10 de diciembre del 2021.

- Selective adsorption of anionic textile dyes with sustainable composite materials based on physically activated carbon and basic polyelectrolytes. Mari Carmen Reyes-Ángeles, Alejandra Alicia Peláez-Cid, Ana María Herrera-González, presented the contribution as Poster modality, in the B1. **Materials and the Environment Symposium at the XXIX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 15th to 20th, 2021.

- Polielectrolito con grupos ácido fosfónico, útil en la remoción de colorantes textiles. 4º Congreso Internacional de Investigación Multidisciplinaria, M.C, Reyes-Angeles, K.I. Ambriz-Luna, N. Trejo-Carbajal, J. García-Serrano, and A. M. Herrera-González. **4to Congreso internacional de Investigación Multidisciplinaria, Instituto Tecnológico Superior de la Sierra Negra de Ajalpan**, 7 de Mayo 2021.

- Obtención de tereftalatos a partir de la depolimerización de PET post-industrial mediante condiciones suaves de reacción. K.I. Ambriz-Luna, M.C, Reyes-Angeles, N. Trejo-Carbajal, J. García-Serrano, and A. M. Herrera-González **XIV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Celebrado en la UAEH-Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería** del 9 al 10 de diciembre del 2021

- Adsorción selectiva de colorantes textiles aniónicos con materiales compuestos sustentables a base de carbón activado físicamente y polielectrolitos básicos", A. M. Herrera-González, M. C. Reyes-Ángeles y A. A. Peláez-Cid, **XIII Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**. 01 de octubre de 2020. Mineral De La Reforma, Hidalgo, México.

Distinciones

- **Primer Lugar.** Concurso de carteles científicos. Remoción de colorantes textiles con polianfolitos derivados de polietilimina. M.C. Reyes Angeles, A.M. Herrera González, N.Trejo Carbajal. Segundo Congreso Estatal de Investigación en Ciencias de los Materiales. Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. 20 y 21 de Abril del 2023.
- **Nominación:** *Student Best-Poster Award Nomination.* Selective adsorption of anionic textile dyes with sustainable composite materials based on physically activated carbon and basic polyelectrolytes. Mari Carmen Reyes-Ángeles, Alejandra Alicia Peláez-Cid, Ana María Herrera-González, presented the contribution as Poster modality, in the B1. Materials and the Environment Symposium at the XXIX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials held in Cancun, Mexico from August 15th to 20th, 2021.

Objetivo general

Diseñar, sintetizar y caracterizar polielectrolitos ácidos, básicos y anfólitos mediante reacciones convencionales de polimerización, para aplicarlos en procesos de intercambio iónico.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar y caracterizar monómeros y polielectrolitos con grupos fosfónico o sulfónico y amino.
2. Obtener polielectrolitos ácidos, básicos y anfólitos a través de reacciones convencionales para utilizarlos como materiales adsorbentes.
3. Aplicar los polielectrolitos en la adsorción de colorantes textiles de soluciones ideales y estudiar la interacción adsorbato-adsorbente mediante la construcción de isothermas de adsorción aplicando los modelos de Langmuir y de Freundlich.
4. Sintetizar y estabilizar nanopartículas de Au y Ag por el método coloidal empleando un macroelectrolito de tipo básico como agente reductor y estabilizador.
5. Estudiar la capacidad reductora y estabilizadora del macroelectrolito en la formación de nanopartículas metálicas y realizar el estudio de distribución de tamaño y de forma de las nanopartículas.

CAPÍTULO 1

Marco teórico

De acuerdo a la IUPAC, un polielectrolito es un polímero en el que una proporción sustancial de las unidades que lo constituyen contienen grupos ionizables, iónicos o ambos unidos covalentemente ¹. Los polielectrolitos son macromoléculas que, cuando se solubilizan en un disolvente polar como el agua, generan gran cantidad de grupos cargados² unidos covalentemente y se caracterizan por generar un campo electrostático a lo largo de su cadena polimérica por la presencia de estos grupos³. En general, los polielectrolitos pueden tener diferentes grupos iónicos. Los polielectrolitos homogéneos u homopolímeros tienen solo un tipo de grupo iónico. Si presentan tanto grupos negativos (aniónicos) como positivos (catiónicos), son polianfolitos. Las propiedades distintivas de los polielectrolitos, en comparación con los polímeros no iónicos, son su alta solubilidad en agua, su capacidad de hincharse y la capacidad para interactuar fuertemente con superficies y macromoléculas con carga opuesta. Debido a estas características, se utilizan ampliamente en el tratamiento de agua⁴ como agentes de floculación, agentes estabilizantes de nanopartículas, reductores de iones metálicos, en lodos cerámicos como agentes dispersantes, en mezclas de hormigón como superplastificantes, como modificadores de superficie y reología, además, muchos jabones y cosméticos contienen polielectrolitos. Algunos ejemplos de polielectrolitos son la pectina (ácido poligalacturónico), los alginatos (ácido algínico) y la carboximetilcelulosa, esta última de origen natural. Los polielectrolitos son solubles en agua, pero cuando se entrecruzan, pierden esta solubilidad. Los polielectrolitos reticulados se hinchan en agua y funcionan como súper adsorbentes.

Las propiedades de los polielectrolitos están íntimamente relacionadas con las fuertes interacciones electrostáticas en las soluciones de polielectrolitos. La combinación del comportamiento polimérico y electrolítico les confiere una serie de propiedades útiles, por ejemplo: son sensibles al pH de la solución y a la cantidad y tipo de electrolitos presentes en la solución.

De acuerdo a la localización de los sitios cargados, los polielectrolitos pueden ser de tipo integral, cuando los sitios cargados están ubicados en la cadena principal del polielectrolito, o bien de tipo colgante si los sitios cargados están como grupos pendientes de la cadena principal. Dependiendo del grado de disociación se clasifican en fuertes o débiles; los polielectrolitos de tipo fuerte se disocian en todo el intervalo de pH en sistemas acuosos, por lo que las interacciones intermoleculares de tipo coulombico serán predominantes. Los polielectrolitos débiles se disocian en un intervalo restringido de pH, por ejemplo, el poli (ácido acrílico) tiene baja disociación en medio ácido y la polietilenimina permanece prácticamente sin disociar en medio alcalino. En estos casos las interacciones intermoleculares predominantes serán las fuerzas de Van der Waals. En esta clasificación también se incluyen los polianfolitos, que son polielectrolitos que pueden ionizarse parcialmente, ya sea en medio ácido o en medio básico.

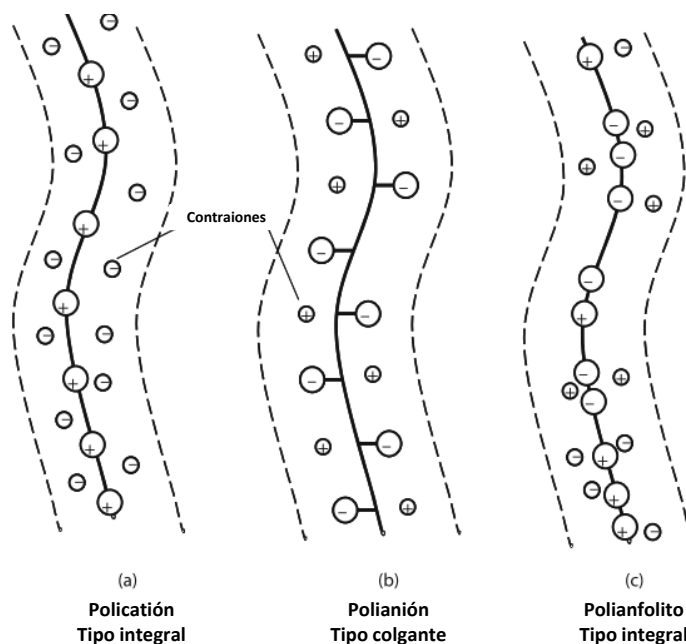


Figura 1. Clasificación de los polielectrolitos de acuerdo a la localización de los sitios cargados.

Los polielectrolitos son de amplio interés científico y tecnológico porque son cruciales para la función biológica y esenciales para el desarrollo de muchos materiales y procesos modernos⁵. Las interacciones electrostáticas en los polielectrolitos, les proporcionan propiedades físicas y químicas muy diferentes a las de los polímeros no iónicos. La mayoría de las propiedades en solución y gel de

los polielectrolitos varían considerablemente con la adición de electrolitos de bajo peso molecular (contra-iones), que interactúan electrostáticamente dependiendo de su concentración. En estudios recientes reportan que estas interacciones juegan un papel importante en el comportamiento fisicoquímico de los polielectrolitos. Las propiedades como la viscosidad de la solución, la presión osmótica, conductividad, adsorción, complejación e hinchamiento del gel, por mencionar algunas, solo pueden entenderse teniendo en cuenta estas interacciones electrostáticas. Estas propiedades distintivas subyacen a las aplicaciones en estabilización coloidal, modificación de superficie, control de reología y liberación controlada de fármacos⁶. La mayor parte de todas las aplicaciones técnicas y desarrollos científicos de los polielectrolitos ácidos, básicos o anfóteros, se basan en las fuerzas de Coulomb que poseen los polielectrolitos por el tipo de grupo iónico que posea, así como las interacciones que estos generan cuando es adicionado un contraión⁷.

El fuerte campo electrostático generado por las cargas en el polielectrolito también 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, volumen hidrodinámico, etc.) y las moléculas enmarañadas logran una forma casi lineal que alcanza altos grados de disociación.

1.1 Síntesis de polielectrolitos

La característica más importante de los polielectrolitos es la gran cantidad de grupos cargados eléctricamente unidos químicamente a la macromolécula, de tal modo que controlan su comportamiento físico-químico, en solución como en estado sólido⁸. Los polielectrolitos pueden ser sintetizados mediante los mecanismos tradicionales de polimerización como las reacciones en cadena (vía radicales libres) y por pasos o etapas, así como por modificación química de polímeros.

En principio, cualquier polímero puede ser transformado en un polielectrolito por medio de la unión covalente de un número razonable de grupos iónicos en la cadena polimérica, a través de modificación química. Sin embargo, los grupos funcionales susceptibles de ionizarse en medio acuoso que se pueden introducir en estas cadenas son relativamente pocos. Algunos grupos funcionales comúnmente

encontrados en los polielectrolitos de tipo ácido o aniónico son: carboxilato ($R-COO^-$)⁹, sulfonato ($R-SO_3^-$)¹⁰, fosfonato ($R-PO_3^{2-}$)¹¹, sulfato ($R-O-SO_3^-$)¹² y arsonato ($R-AsO_3^{2-}$)¹³, y de tipo básico son las aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

Los polielectrolitos polibásicos o policationes contienen grupos amino ya sean primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios. La mayoría de los grupos básicos o catiónicos reportados hasta ahora se basan en aminas o iones de amonio cuaternario, debido a su disponibilidad, basicidad, relativa estabilidad y versatilidad⁸. Los grupos amino primarios, secundarios y terciarios pueden protonarse formando cationes mientras que los grupos amino cuaternarios ya poseen carácter catiónico debido a la cuaternización del átomo de nitrógeno. En la Figura 2 se observan otros grupos catiónicos que pueden encontrarse en polielectrolitos: sulfonio, fosfonio y cobaltocenio^{7,14}.

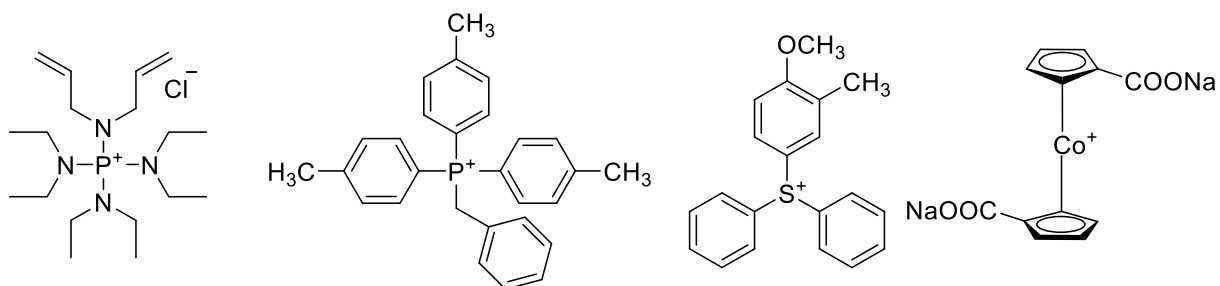


Figura 2. Ejemplos de grupos iónicos de tipo catiónico.

En la literatura se reporta la síntesis de un polielectrolito catiónico, químicamente inerte y mecánicamente resistente, que se diseñó para la aplicación en membranas de intercambio aniónico (AEM). La polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) de cicloocteno que contiene cobaltocenio con triazol como el único grupo conector, seguido de la hidrogenación de la cadena principal, conduce a una nueva clase de AEM con un entorno de tipo polietileno y la presencia del catión de cobaltocenio estable para el transporte de iones (Figura 3). Estas AEM exhibieron una excelente estabilidad térmica, química y mecánica, así como una alta conductividad iónica¹⁵.

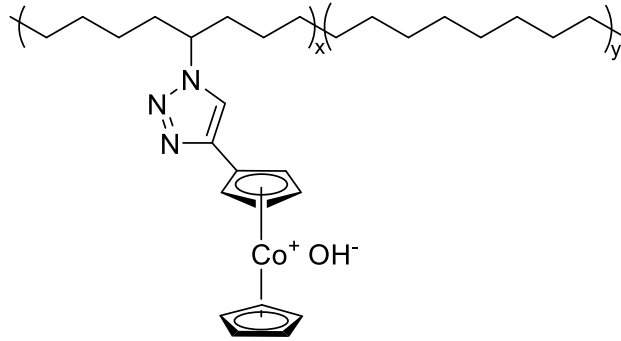


Figura 3. Polielectrolito que contiene un catión cobaltocenio para el transporte de iones.

Otro polímero sintético de tipo catiónico es la polietilenimina (PEI). Está constituido por unidades de etilamina que le confieren una alta solubilidad en agua y en la mayoría de los disolventes polares. Debido a la presencia de grupos amino primarios, secundarios y terciarios la PEI es soluble en agua en un amplio rango de pH¹⁶. Su estructura, con aminas cuaternarias es conocida por sus actividades antimicrobianas¹⁷. También se ha reportado que, a mayor grado de entrecruzamiento, presenta mayor cantidad de aminas terciarias y secundarias en la estructura química del polímero, además, la presencia de aminas secundarias y primarias permite que puedan llevar a cabo reacciones de modificación química. Para obtener adsorbentes sólidos, la PEI suele entrecruzarse o modificarse químicamente. La modificación química de polímeros no solo reduce la solubilidad, sino que también permite la introducción de nuevos grupos funcionales, que pueden conferir la capacidad de adsorción y la afinidad del polímero a moléculas iónicas como son: metales, sales o colorantes textiles.

En comparación con los polímeros aniónicos, los polímeros catiónicos forman complejos electrostáticos con biomoléculas aniónicas, ácidos nucleicos y proteínas (Figura 4). Algunos polímeros catiónicos como el quitosano, gelatina, dextrano, celulosa y ciclodextrina son polímeros naturales que contienen sitios reactivos, que pueden modificarse fácilmente para mejorar sus propiedades fisicoquímicas¹⁸.

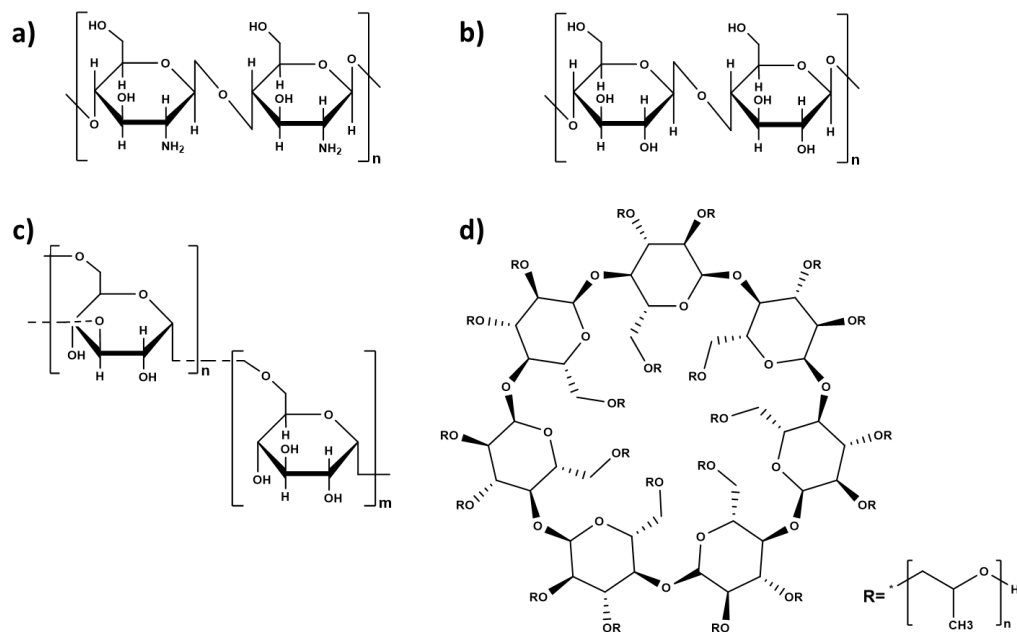


Figura 4. Polímeros naturales que pueden modificarse: a) quitosano, b) celulosa, c) dextrano y d) ciclodextrina.

Por otro lado, los polielectrolitos poliácidos o polianiones son aquellos que contienen grupos ácidos enlazados covalentemente como el ácido carboxílico, sulfónico, fosfónico y arsónico. La disociación de estos grupos produce aniones y por tal razón también se les conoce como polianiones o polielectrolitos poliácidos. Los polímeros aniónicos tienen la capacidad de formar complejos iónicos con biomoléculas catiónicas, incluidos fármacos catiónicos, péptidos básicos y proteínas sanguíneas que conducen a varias aplicaciones terapéuticas. Entre estos grupos se encuentran los carboxilatos, sulfatos y sulfonatos, con menos frecuencia también fosfatos y fosfonatos. Todos estos polielectrolitos se caracterizan por valores de pKa relativamente bajos y buena estabilidad frente a la hidrólisis (como en el caso del poli(ácido vinilfosfónico). Los nuevos procedimientos de polimerización han mejorado considerablemente su síntesis, ya sea por polimerización por radicales libres, por polimerización aniónica o por polimerizaciones catalizadas por metales o metalocenos⁸. Diversos estudios reportan la síntesis de monómeros para la obtención de polielectrolitos. Entre ellos se encuentran los monómeros ácidos *p*- y *o*-metacriloilamidofenilarsónico (Figura 5a y 5b)¹⁹, *p*- y *o*-acrilamidofenilarsónico (Figura 5c y 5d)²⁰, así como monómeros con grupos como el 4-acrilamidobencilfosfonato de dietilo y el 4-vinilbencilfosfonato de dietilo (Figura 5e y

5f)²¹, los cuales son precursores de polielectrolitos con grupos ácido arsónico y fosfónico²².

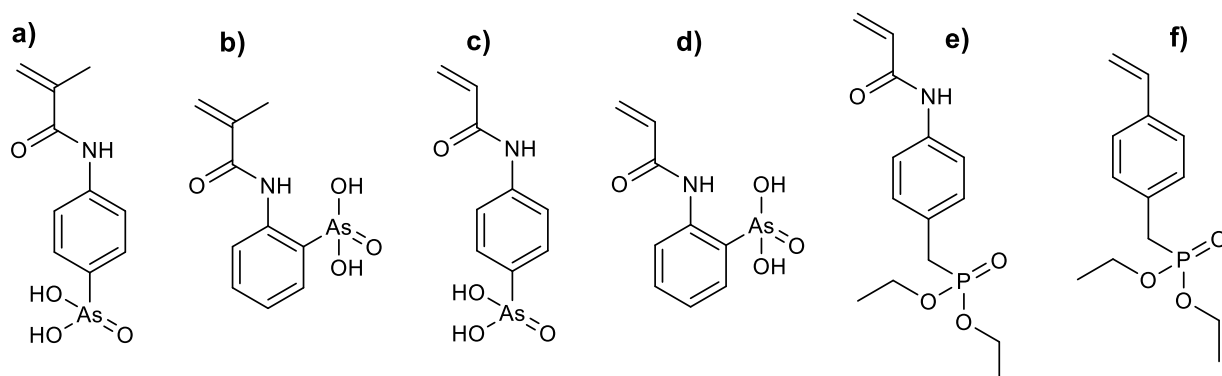


Figura 5. Monómeros aniónicos para la obtención de polielectrolitos con grupos ácidos.

En la literatura se encuentra que los compuestos poliméricos que contienen grupos ácido fosfónico son ampliamente utilizados en el campo de los materiales dentales por sus propiedades como adhesivos²³, sin embargo, al igual que los polielectrolitos polibásicos con grupos amino en su estructura, no se ha reportado el diseño, síntesis y estudio de polielectrolitos con aplicaciones en intercambio iónico, por lo que, en el presente trabajo de tesis se propone diseñar y optimizar rutas de síntesis de polielectrolitos para aplicarlos en los procesos de adsorción de colorantes de la industria textil, así como reductores y estabilizadores de nanoestructuras metálicas.

1.2 Aplicaciones de polielectrolitos en intercambio iónico

La presencia de colorantes en cuerpos de agua, aún a bajas concentraciones, es indeseable debido a su color. La contaminación por presencia de colorantes afecta significativamente la actividad fotosintética en plantas debido a que reduce el paso de la luz. Los colorantes también son tóxicos para los animales incluyendo al ser humano. El agua residual que proviene 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)²⁴. Existe un número importante de técnicas específicas destinadas a la eliminación del color de las aguas residuales. De todas ellas, las ampliamente

utilizadas en la industria textil hasta el momento son coagulación-floculación, membranas, tratamiento con ozono y adsorción con carbón activado.

La adsorción con carbón activado ofrece buenos rendimientos de eliminación de colorantes (cerca del 95% de disminución en la coloración), 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 del carbón activado generalmente es realizada por pirólisis²⁵. Existen algunos estudios sobre la regeneración del carbón activado utilizando otras técnicas como la oxidación o la irradiación con ultrasonido²⁶. 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 efluente²⁷.

Los materiales poliméricos son una buena alternativa 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. Los polielectrolitos como el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico y el quitosano, son ejemplos de materiales adsorbentes. Estudios realizados con el ácido polimetacrílico muestran que éste 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 básico²⁸. También se ha reportado el uso de biopolímeros como adsorbentes, sin embargo, tiene algunos inconvenientes como baja o nula área superficial específica, sus bajas propiedades mecánicas y menor solubilidad en agua²⁹. Se ha reportado la evaluación de copolímeros de xantano con ácido poliacrílico en la remediación de aguas residuales contaminadas con azul de metileno obteniéndose capacidades de adsorción de $445.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ³⁰. En la literatura también se encuentran reportes del uso de compósitos de poli(ácido acrílico)/xilano y Fe_3O_4 reportando la remoción de más del 90% de azul de metileno contenido en una solución con una concentración inicial de 400 ppm³⁹.

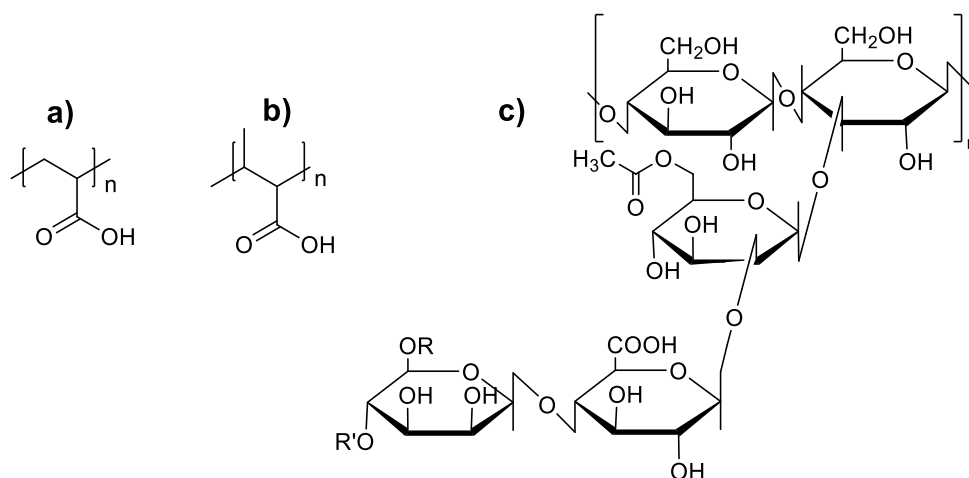


Figura 6. Polielectrolitos ácidos como el a) ácido poliacrílico, b) ácido polimetacrílico y c) biopolímeros como el xantano, ejemplos de materiales adsorbentes.

En la literatura se proponen nuevos materiales basados en ciclodextrinas para la adsorción simultánea de metales y colorantes catiónicos³¹. En un estudio realizado con un adsorbente trifuncional de quitosano-EDTA- β -ciclodextrina para la adsorción de metales tóxicos y microcontaminantes orgánicos de aguas residuales se observó que el adsorbente trifuncional fue un buen adsorbente de Pb^{2+} y Cd^{2+} con valores de 0.803 mmol/g, 1.258 mmol/g respectivamente³². Las ciclodextrinas reticuladas con ácidos carboxílicos se aplican en el tratamiento de aguas que contienen iones metálicos como Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} con porcentaje de adsorción hasta un 99% a través del intercambio iónico, interacciones electrostáticas y precipitación, esto debido a que en el copolímero se encuentra una unidad monomérica que contiene grupos ácidos³³. También se ha reportado el uso de la resina de epiclorohidrina-dimetilamina como adsorbente (Figura 7), teniendo una capacidad de adsorción máxima de $68.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ del azul reactivo 14³⁴. Kaner reportó la síntesis de polielectrolitos con grupos ácido 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.

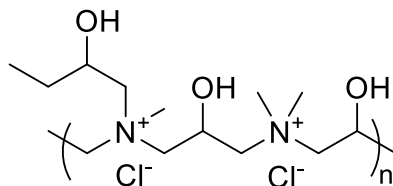


Figura 7. Resina de epíclorohidrina-dimetilamina utilizada como adsorbente.

La capacidad de adsorción de los polielectrolitos con grupos ácido fosfónico también ha sido estudiada. Recientemente se sintetizó, mediante copolimerización, un polianfolito de hidrocloruro de ácido [(dialilamino)propil]fosfónico y cloruro de *N,N*-dialil-1-[6-(bifenil-4iloxi)]hexilamonio para adsorber iones metálicos tóxicos y contaminantes orgánicos. Los resultados de la adsorción muestran que el polianfolito es capaz de remover hasta un 80% de colorante azul de metileno⁴³.

Por otra parte, también se ha reportado una resina de melamina-formaldehído (MF) (Figura 8), esta resina es un material que presenta buena transparencia, dureza, estabilidad térmica, resistencia al rayado, resistencia a la abrasión, retardante a la flama, resistencia a la humedad y suavidad de la superficie, lo que la lleva a tener múltiples aplicaciones industriales. Estos polímeros entrecruzados se usaron originalmente como adhesivos para madera y se han incorporado en una amplia variedad de productos debido a su dureza y relativa facilidad de fabricación³⁵. Se ha investigado el comportamiento de adsorción de colorantes catiónicos y aniónicos sobre un material de MF, en cuya estructura se encuentran grupos funcionales amino y triazina, este material presentó buena porosidad y alta densidad. La resina MF alcanzó su capacidad máxima de adsorción para azul de metileno (MB), violeta de metilo 2B (MV), naranja de metilo (MO), naranja II (OS) y rojo congo (CR) en 80.8, 113.9, 81.2, 89.3 y 87.5 mg·g⁻¹, respectivamente³⁶. De igual manera, se ha encontrado que el polielectrolito MF es un polímero orgánico, poroso y efectivo para eliminar iones de plomo del agua en presencia de otros cationes como Na⁺, K⁺ y Ca²⁺. Además también muestra buena afinidad con otros metales tóxicos, incluidos cadmio, cobre y paladio³⁷. Las resinas de MF que se sintetizan en presencia de CaCl₂ a altas temperaturas, conducen a la formación de

materiales con altas áreas de superficie (770–1300 m²/g), las cuales exhibieron una alta basicidad y alta adsorción de SO₂.

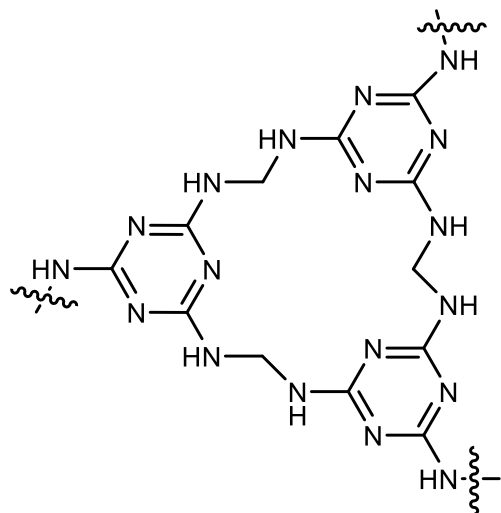


Figura 8. Resina melamina-formaldehído.

El desarrollo de adsorbentes con alta capacidad de adsorción y separación rápida es de suma importancia para la gestión ambiental del agua residual que contienen colorantes. La literatura reporta la síntesis de hidrogeles reticulados (Figura 9) que incluyen poli(ácido vinilfosfónico) (PVPA) y bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato (BMEP) con proporciones molares variables de BMEP (5-40%). Los resultados revelaron la obtención de hidrogeles reticulados PVPA-BMEP mejorados: (i) con funcionalidades de grupos ácido fosfónico (PA) en la estructura de los hidrogeles, (ii) presentan estabilidad térmica hasta 250 °C, (iii) la interacción entre moléculas de azul de metileno (MB) e hidrogeles es grande. El modelo cinético de pseudo segundo orden describió mejor el proceso de adsorción. De acuerdo al análisis de los datos experimentales, los comportamientos de las isotermas fueron más apropiados para el modelo de Langmuir que para el modelo de Freundlich. El hidrogel PVPA-BMEP (40%) mostró una capacidad de adsorción de azul de metileno de 2841 mg·g⁻¹. Los estudios termodinámicos concluyeron que el proceso de adsorción de azul de metileno fue de naturaleza espontánea y exotérmica. Los resultados generales sugieren que los hidrogeles de PVPA-BMEP diseñados y fabricados tienen un gran potencial para la eliminación eficiente de materiales colorantes de las aguas residuales³⁸.

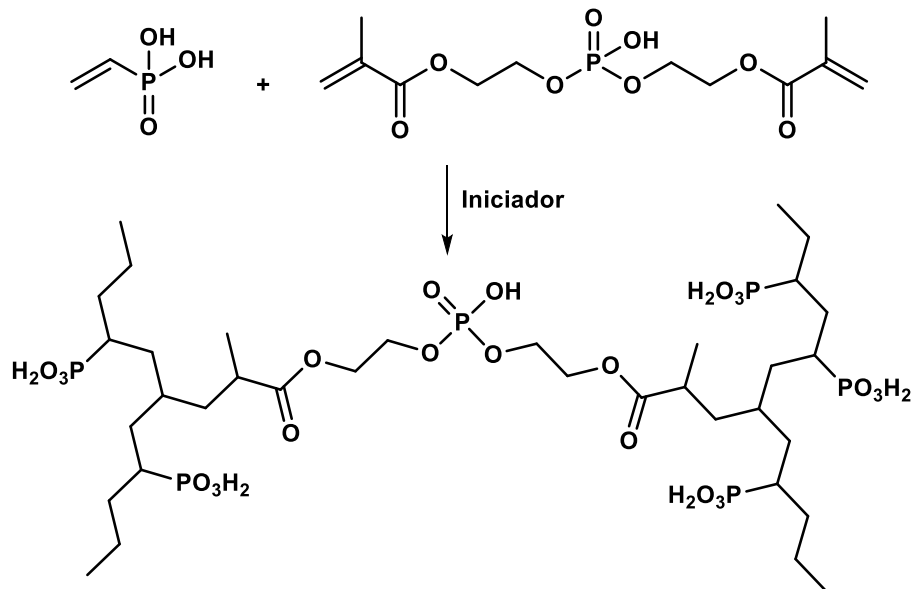


Figura 9. Esquema de la síntesis del hidrogel PVPA-BMEP.

En otro estudio se reporta el análisis de la adsorción de los colorantes cristal violeta y azul de metileno con un nanocompósito de tipo hidrogel elaborado a partir de la polimerización de los monómeros ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y acrilamida (AA) en presencia de nanopartículas de montmorillonita de sodio (Na-MMT) y utilizando como agente entrecruzante el monómero ácido BMEP, los porcentajes de adsorción obtenidos son de 86 y 93% respectivamente a pH de 12³⁹. Las estructuras de los monómeros utilizados se pueden observar en la Figura 10.

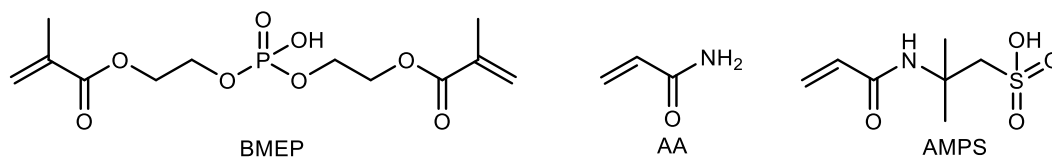


Figura 10. Monómeros utilizados para la síntesis de nanocompósitos de tipo hidrogel.

Por otra parte, se han evaluado las capacidades adsorptivas de la polietilenimina en un material compuesto a base de carbón de bambú tratado con CoFe₂O₄, para la remoción de colorante rojo congo, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción de 435.9 mg/g⁴⁰. También se han preparado materiales compuestos de polietilenimina con nanotubos de carbono, para la adsorción de azul de metileno. El

material adsorbió 418 mg/g a 35 °C, contribuyendo a mejorar la capacidad de adsorción de este colorante⁴¹. El estudio de la adsorción del colorante rojo congo también se ha realizado con celulosa microcristalina modificada con Fe₃O₄ y polietilenimina, los resultados de este estudio indican que el proceso es endotérmico y espontáneo. La cinética se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden y la adsorción se ajusta al modelo de Freundlich. La capacidad máxima del adsorbente fue de 862.25 mg/g y se alcanza a los 100 minutos de contacto⁴².

Tomando como base las propiedades de intercambio iónico de los polielectrolitos, en el presente proyecto de tesis se propone preparar materiales adsorbentes de tipo polimérico que posean en su estructura grupos ácidos fosfónico y aminopiridina para su aplicación en la remoción de colorantes de tipo básico y ácido.

1.3 Polielectrolitos en la síntesis de nanopartículas metálicas

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 nanométrico⁴³. 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 generó a partir de las propuestas de Richard Feynman, quien planteó la posibilidad de manipular la materia átomo por átomo⁴³.

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 estructura⁴⁴. Las nanopartículas de oro (NPs-Au) obtenidas de fuentes comerciales o producidas en laboratorios han atraído mucha atención en estudios biológicos debido a su baja toxicidad, biocompatibilidad y propiedades ópticas únicas. Cuando se analizan partículas a

nanoescala, las pruebas biológicas que miden la presencia o actividad de analitos seleccionados se vuelven más rápidas, más sensibles y flexibles, con numerosas ventajas sobre los procedimientos tradicionales⁴⁵.

En la actualidad existe gran interés en la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas. Los métodos de síntesis de nanopartículas tienen el propósito de controlar la forma y el tamaño de las nanopartículas para obtener un rango de tamaño y forma uniformes en la totalidad de las nanopartículas. Existe una amplia gama de métodos para la síntesis de nanopartículas, los cuales pueden clasificarse en dos tipos: de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba. Los métodos de arriba hacia abajo consisten en la fragmentación de sólidos macroscópicos (en bulto) en tamaño más pequeño. La reducción de tamaño progresiva del material conduce a la obtención de las nanoestructuras, ya sea mediante molienda, desgaste o ablación. En general, estos métodos tienen poco control sobre el tamaño y la forma de las nanoestructuras además requieren el uso de instrumentación compleja y costosa, por lo cual, en muchos casos es preferible el uso de métodos de abajo hacia arriba. Los métodos de abajo hacia arriba consisten en la fabricación de nanoestructuras mediante el ensamblaje de átomos o moléculas en una fase líquida o gaseosa. Este método es más popular en la síntesis de nanoestructuras debido a su facilidad de operación y bajo costo, así como por la variedad de sustancias precursoras disponibles que permiten la síntesis de distintos nanomateriales. Existen diferentes métodos basados en la aproximación de abajo hacia arriba, los más comunes son aquellos que usan procedimientos químicos. Los métodos químicos más representativos son: sol-gel, pirolisis, precipitación química, solvotermal, micelar y coloidal. Entre ellos el método coloidal es uno de los más empleados ya que se obtienen partículas con tamaños que oscilan entre 1 y 100 nm lo que permite a la solución dispersar un haz de luz (efecto Tyndall)⁴⁶. La síntesis coloidal de nanopartículas metálicas consiste en disolver un precursor del metal, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (líquida). Con este método se puede llegar a controlar el tamaño promedio y la forma de las nanopartículas mediante la variación de las concentraciones del precursor, el reductor o el estabilizador, así como la naturaleza del medio dispersante⁴⁷. La

versatilidad de éste método radica en que permite obtener nanopartículas de una amplia gama de metales por ejemplo, oro, plata ⁴⁸, samario, lantano ⁴⁹, cobre ⁵⁰, iterbio ⁵¹, níquel ⁵², platino, rutenio, paladio, iridio ⁵³ y rodio ⁵⁴. Sin embargo, la síntesis coloidal de 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. Estas sustancias químicas son altamente reactivas y tóxicas que exponen posibles riesgos ambientales y biológicos por lo que se busca sustituirlos o evitarlos. En la búsqueda de no usar dichas sustancias se ha encontrado que los polielectrolitos pueden actuar como agentes reductores efectivos, constituyendo una alternativa al uso de hidracina y borohidruro de sodio⁵⁵.

Muchos coloides, de nanopartículas, son estabilizados por adición de un material que cubre la superficie de las nanopartículas suspendidas y evita su aglomeración. Los estabilizantes en el medio de reacción realizan dos funciones: limitan el crecimiento de las nanopartículas (pasivación de la superficie) y estabilizan el sistema evitando su agregación. Los estabilizantes deben exhibir solubilidad elevada en el medio de reacción y deben inducir repulsiones entre las nanopartículas. Existe una amplia gama de sustancias y agentes estabilizadores de nanopartículas metálicas, estos se han clasificado en siete categorías que son: microorganismos y bacterias, extractos de plantas y moléculas fisiológicas, reactivos inorgánicos y complejos metálicos, moléculas orgánicas, ácidos orgánicos y sus sales, liposomas y polímeros⁶¹.

Turkevich realizó la síntesis de nanopartículas de Au (NPs-Au) utilizando citrato de sodio como agente reductor y estabilizador. Paralelamente Dong y colaboradores estabilizaron nanopartículas metálicas en soluciones coloidales usando polímeros hidrofílicos como el poli(alcohol vinílico) (PVA), polietilenglicol (PEG) y la polivinilpirrolidona (PVP)⁵⁶.

La investigación reciente se ha centrado en el diseño de nuevos polielectrolitos y macroelectrolitos como una alternativa viable en la química verde para evitar el uso de sustancias tóxicas durante la síntesis de nanopartículas metálicas⁴⁷. Estos polímeros iónicos se utilizan como agentes reductores y

estabilizantes durante la síntesis de nanopartículas metálicas coloidales mediante intercambio iónico.

Por otro lado, la elección de polielectrolitos naturales o de base biológica como proteínas y polisacáridos o sus derivados permite la obtención de nanopartículas estabilizadas con moléculas que les confieren biocompatibilidad y que facilitan su función de reconocimiento biológico. Los polielectrolitos empleados como agentes estabilizadores permiten controlar la forma de las nanopartículas ya que se pueden obtener con diversa anisotropía tal como cilindros⁵⁷, prismas, dodecaedros y decaedros²² (Figura 11).

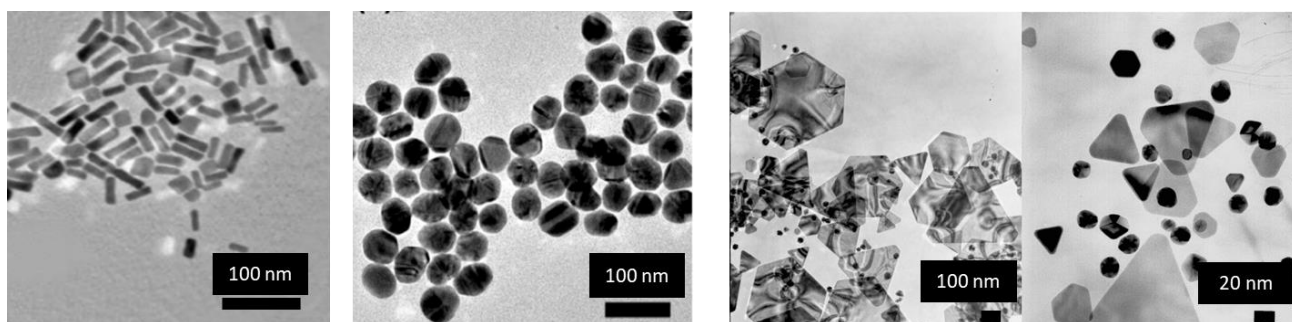


Figura 11. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de oro con forma de rodillos, cuasiesférica, y prismas triangulares.

Las NPs-Au se han estudiado como vectores en la administración de productos farmacéuticos para el tratamiento de tumores⁵⁸, como inmunosensor⁵⁹ o como detector colorimétrico de secuencia de ADN⁶⁰. Existen reportes sobre la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas en solución coloidal utilizando polielectrolitos.

A continuación, se describen otras metodologías para la obtención de nanopartículas metálicas utilizando polielectrolitos como agentes reductores y/o estabilizadores. 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°C⁶¹. Estudios recientes con el poli(clorhidrato de alilamina) han mostrado su ensamblamiento como películas ultrafinas que debido a su composición, morfología superficial y la reactividad controlan el tamaño y forma de las nanopartículas metálicas⁶².

En la Figura 12 se muestran algunas de las estructuras de polielectrolitos y macroelectrolitos que han sido estudiados dentro del grupo de trabajo y en cuya estructura contienen grupos ácido fosfónico (**a**), ácido arsónico (**b**⁵⁵, **d**⁶³ *o*- y *p*-, en diferentes porcentajes de sustitución, **f**²²) ácido sulfónico (**c**⁶⁴ *o*- y *p*-, **g**⁶⁵) y grupos tetrazol (**e**⁶⁶) capaces de realizar la reducción de iones metálicos y la formación de nanopartículas metálicas estables con tamaño y forma controlados.

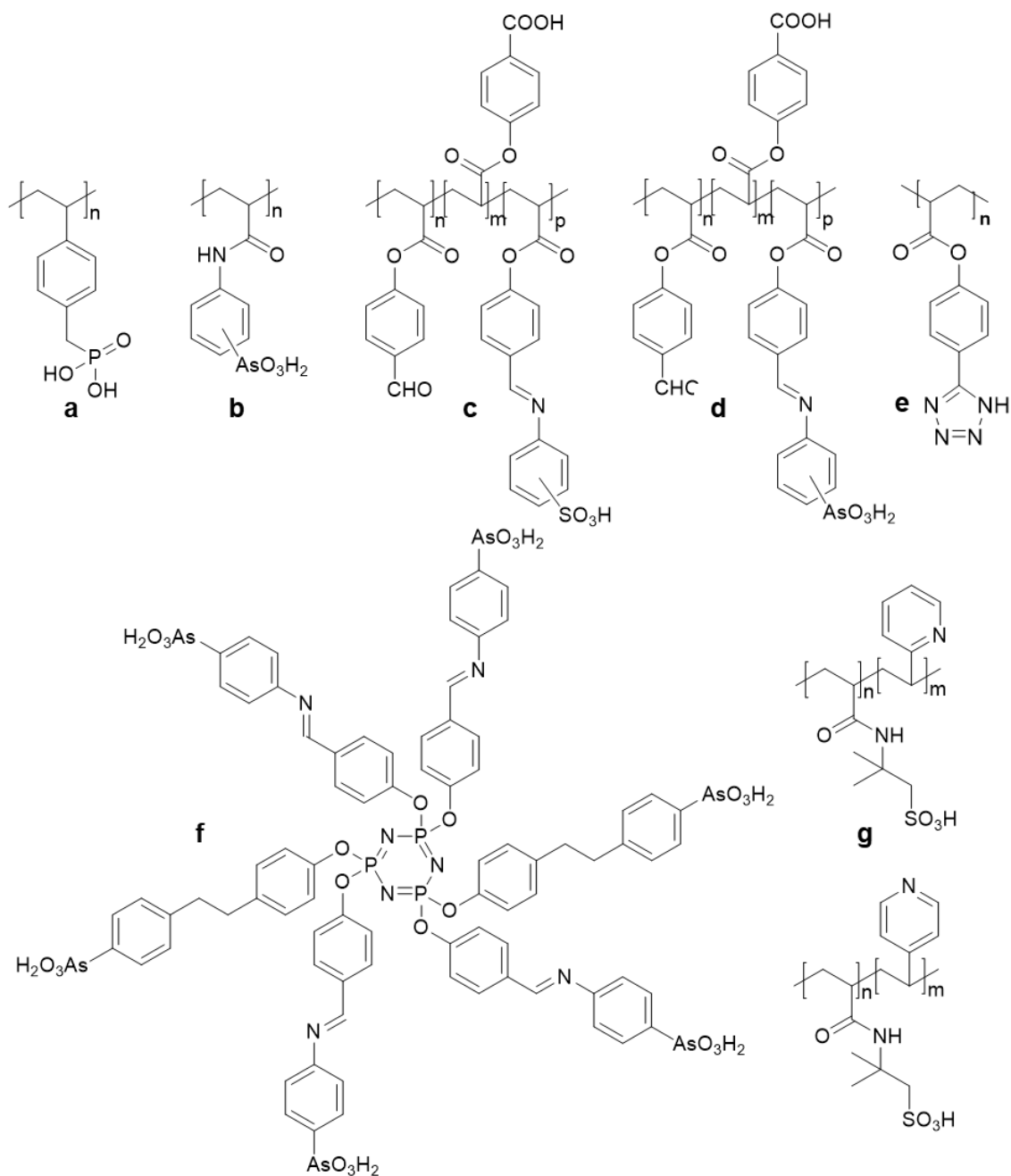


Figura 12. Polielectrolitos para la síntesis de nanopartículas metálicas.

El control del tamaño, la forma y la estabilización de las nanoestructuras es un gran desafío en la nanotecnología. Debido a esto se han sintetizado polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido arsónico utilizando como precursores los ácidos *orto* y *para*-aminofenilarsónico. Encontrando que, la posición de los grupos ácido arsónico, el grado de sustitución de los polielectrolitos y macroelectrolitos, así como la disociación en medios líquidos, controlan la forma de las nanoestructuras. Estos polielectrolitos sintetizados también son una alternativa para la síntesis, reducción y estabilización de nanopartículas evitando el uso de un agente reductor externo²². Además, se reporta la síntesis de polielectrolitos ácidos mediante modificación química con grupos ácido sulfónico y el estudio de la formación de nanopartículas, muestra que estos polielectrolitos pueden reducir iones metálicos de Au y Ag y además los estabiliza, conduciendo a la producción de nanopartículas de Au y Ag con formas cuasi esféricas estables en soluciones coloidales⁶⁴.

En la literatura se encuentran pocos estudios acerca de la síntesis de nanoestructuras de Au y Ag utilizando polielectrolitos con grupos ácido fosfónico y polielectrolitos de tipo básico. Este trabajo de investigación optimiza las condiciones de síntesis para la incorporación de nuevos grupos de tipo básico para la obtención de macroelectrolitos útiles en la formación de nanopartículas metálicas.

CAPÍTULO 2

Síntesis de monómeros básicos y polianfolitos con aplicaciones en intercambio iónico

2.1 Antecedentes

Los polielectrolitos se pueden obtener mediante la polimerización de monómeros que contengan en su estructura grupos iónicos o ionizables del mismo tipo para obtener homopolímeros o bien con diferentes grupos iónicos para la obtención de copolímeros (polianfolitos). La modificación química de polímeros iónicos y no iónicos es otra alternativa para la obtención de polielectrolitos. La técnica de polimerización controla la funcionalidad y las propiedades del polímero resultante. La síntesis de polímeros, se lleva a cabo mediante las técnicas de polimerización en cadena y pasos o etapas⁶⁷. La polimerización en cadena es rápida y produce polímeros de alto peso molecular en un periodo corto.

Algunos monómeros que polimerizan en cadena con grupos funcionales ácidos y básicos se observan en la Figura 13.

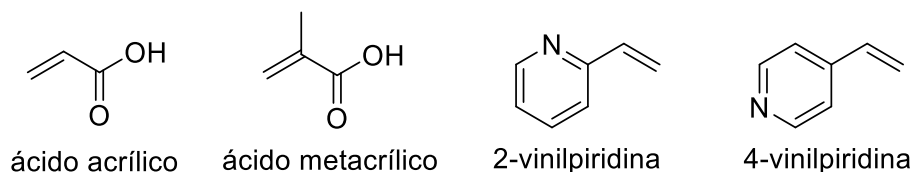


Figura 13. Estructuras de monómeros básicos y ácidos.

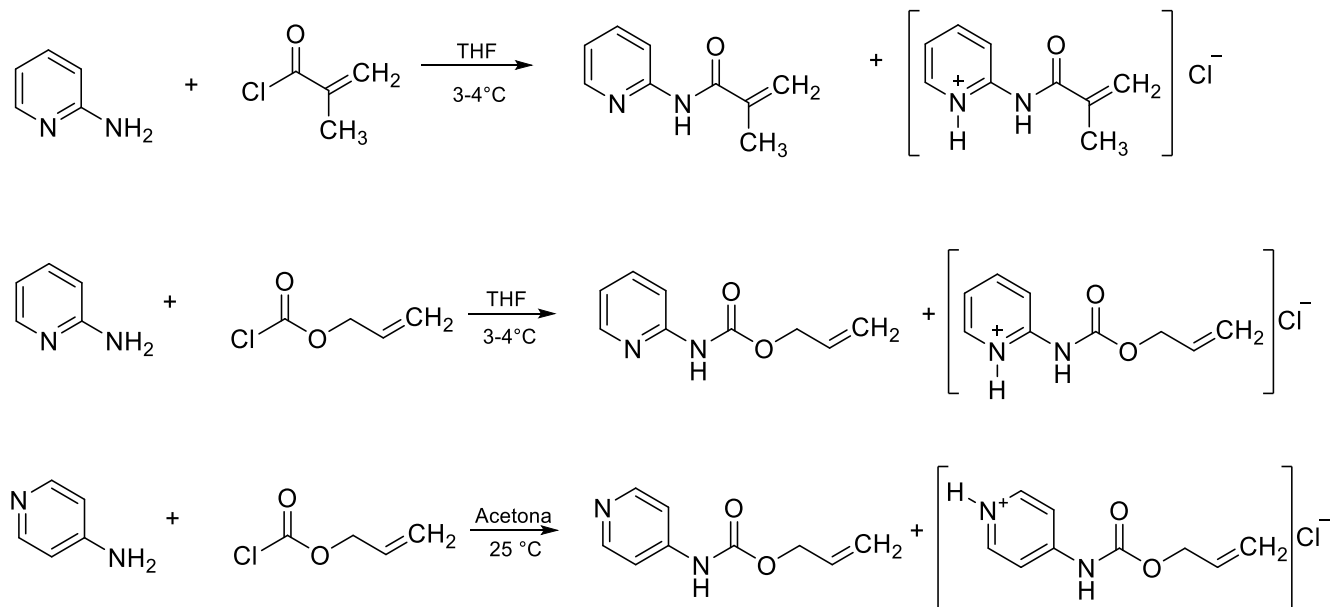
Estos monómeros se han aplicado en la impresión molecular debido a que los polímeros que se obtienen son versátiles y resistentes a una amplia gama de pH, disolventes y temperatura. Se observó que los monómeros básicos tienen afinidad como receptores de aminoácidos⁶⁸.

La basicidad y la capacidad de coordinación del nitrógeno de piridinio permite que ambos isómeros de polivinilpiridina (PVP) actúen como ligandos polidentados para interactuar con iones metálicos o nanopartículas hacia un conjunto divergente de aplicaciones en materiales ópticos, magnéticos, electrónicos, catalíticos, conductores, de liberación de carga⁶⁹, adsorbentes⁷⁰ y estabilizadores de nanopartículas⁶⁵.

2.2 Desarrollo experimental

2.3 Síntesis de monómeros con grupos básicos

La síntesis de los monómeros con grupos básicos se realizó mediante reacciones de sustitución nucleofílica acílica para la obtención de: 2-metacriloilamidopiridina (2-MAAP), 2- y 4-alilpiridincarbamato (2APC, 4APC) como se muestran en el Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis de monómeros con grupos básicos.

2.3.1 Síntesis del monómero 2-metacriloilamidopiridina (2MAAP)

En un matraz balón de dos bocas de 100 mL provisto de un agitador magnético se disolvieron 0.3 g de 2-aminopiridina (3.18 mmol) en 10 mL de THF. El matraz se colocó en un baño de hielo y posteriormente se añadieron 0.26 mL de cloruro de metacrililo (2.56 mmol). Al transcurrir 18 h de reacción se adicionaron 0.1 g de 2-aminopiridina (0.62 mmol) y se dejó en agitación a temperatura ambiente hasta completar 20 h de reacción. Al cumplir este tiempo, se evaporó el disolvente y el crudo de reacción se disolvió en éter de petróleo para realizar tres extracciones con una solución de hidróxido de amonio al 3%. El monómero fue recuperado de la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. El monómero se purificó mediante cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla etanol:diclorometano 1:9 como fase móvil obteniendo

0.390 g de un sólido cristalino de color blanco, lo cual corresponde a un rendimiento de reacción del 60.6%. **RMN-¹H**: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 8.89 (1H, s, NH), 8.32 (1H, dd, $J_m=1.0$, $J_o=8.3$, H6), 8.25 (1H, H3), 7.74 (1H, dd, $J_m=1.8$, $J_o=7.6$, H4), 7.06 (1H, ddd, $J_p=0.8$, $J_m=5.0$, $J_o=7.6$, H5), 5.91 (1H, s_{ancha}, H6), 5.54 (1H, s_{ancha}, H7), 2.08 (3H, s, H8) Figura 23. **RMN ¹³C**: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 166.5 (C8), 147.85 (C6), 140.27 (C9), 120.89 (C10), 119.84 (C5), 114.7 (C4), 138.39 (C3), 151.4 (C2), 18.9 (C11) Figura 24. **FT-IR**: (cm⁻¹); 3229 (νNH), 1672 (νC=O), 1647 (νC=C_{metacrílico}), 1624 (νC=C_{ar}), 1577 (δN-H_{amidall}), 1433 (δC-H_{fuera del plano}), 1296 (νC-N_{amidalll}), 932 (δC-H_{metacrílico}) Figura 22.

2.3.2 Síntesis del monómero 2-alilpiridincarbamato (2APC)

En un matraz balón de dos bocas de 100 mL provisto de un agitador magnético se disolvieron 0.3 g de 2-aminopiridina (3.18 mmol) en 10 mL de THF. El matraz se colocó en un baño de hielo y posteriormente, se añadieron 0.28 mL de cloroformiato de alilo (2.56 mmol). La reacción se mantuvo en agitación constante durante 4 h a 5 °C. Al término de la reacción se evaporó el disolvente y el crudo de reacción fue disuelto en diclorometano para realizar una extracción con una solución de hidróxido de amonio al 3%. El monómero fue recuperado de la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente. El monómero fue purificado mediante cromatografía de columna utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla acetato de etilo:hexano 1:2 como fase móvil obteniéndose 0.548 g de un sólido cristalino de color blanco, lo que corresponde a un rendimiento del 81%. **RMN-¹H**: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 9.73 (1H, s, H7), 8.37 (1H, d, $J_o=4.8$, H6), 8.06 (1H, d, $J_o=8.4$, H3), 7.72 (1H, dd, $J_m=1.6$, $J_o=8.1$, H4), 7.00 (1H, dd, $J_o=7.9$, H5), 5.99 (1H, ddt, H10), 5.39 (1H, dd, $J_{trans}=17.2$, $J_{gem}=1.2$, H11'), 5.3 (1H, dd, $J_{gem}=1.0$, $J_{cis}=10.4$, H11), 4.70 (2H, dd, H9) Figura 26. **RMN ¹³C**: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 153.35 (C8), 152.31 (C2), 147.67 (C6), 138.51 (C4), 132.40 (C10), 118.57 (C11), 118.41 (C5), 112.57 (C3), 65.86 (C9) Figura 27. **FT-IR**: (cm⁻¹); 3292 (νN-H), 3055 (νC-H_{alifático}), 1773 (νC=O), 1660 (νC=C_{vinilo}), 1613 (νC=C_{aromático}), 1559 (δN-H_{amidall}), 1296 (νN-C_{amidalll}), 1215 (νC-O) Figura 25. 7.74 (1H, dd, $J_m=1.8$, $J_o=7.6$, H4),

2.3.3 Síntesis del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC)

En un matraz balón de 100 mL provisto de un agitador magnético se disolvieron 2.0 g (10.6 mmol) de 4-aminopiridina en 35 mL de acetona, posteriormente, se adicionaron 1.88 mL de cloroformiato de alilo (12.7 mmol). La reacción se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. Al término de la reacción se evaporó el disolvente y el crudo de reacción fue disuelto en 40 mL de diclorometano para realizar una extracción con 20 mL de agua destilada. El monómero puro fue recuperado de la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente obteniendo un sólido cristalino de color blanco.

RMN-¹H: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 8.68 (1H, s, H5), 8.47 (2H, d, $J_o=5.2$, H2), 7.45 (2H, d, $J_o=5.2$, H3), 5.95 (1H, ddt, H8), 5.35 (1H, d, $J_{trans}=16.8$, H9'), 5.26 (1H, d, $J_{cis}=10.8$, H9), 4.69 (2H, d, H7) Figura 29. . **RMN ¹³C:** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 153.05 (C6), 150.16 (C2), 146.12 (C4), 131.98 (C8), 118.56 (C9), 112.75 (C3), 66.16 (C7) Figura 30. **FT-IR:** (cm⁻¹); 3245(νN-H), 2907 (νC-H alifático), 1738 (νC=O), 1645 (νC=C_{vinilo}), 1591 (νC=C_{aromático}), 1524 (δN-H_{amidall}), 1204 (νN-C_{amidalll}) Figura 28.

2.4 Síntesis de polielectrolitos

Los monómeros obtenidos se copolimerizaron con el monómero comercial bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato (BMAEP), para la obtención de polielectrolitos entrecruzados de tipo anfolito mediante polimerización térmica y fotopolimerización.

La obtención del homopolímero poli-bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato, **poli(BMAEP)** y los copolímeros poli-bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato-co-2-alilpiridincarbamato **poli(BMAEP-co-2APC)** y poli-bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato-co-4-alilpiridincarbamato), **poli(BMAEP-co-4APC)**, se realizó vía radicales libres mediante la técnica de polimerización en solución. El homopolímero de tipo ácido, poli(BMAEP) se polimerizó utilizando AIBN como iniciador y el monómero comercial BMAEP, el cual tiene en su estructura grupos ácido fosfónico. Los polielectrolitos poli(BMAEP-co-2APC) y poli(BMAEP-co-4APC) se obtuvieron a partir del monómero BMAEP y los monómeros básicos 2APC y 4APC utilizando peróxido de benzoilo (BPO) y peróxido de di-*t*-butilo (PDTB) como iniciadores. Para la síntesis del copolímero poli(bis-2-metacrililoiloxi-etilfosfato-co-2-metacriloilamidopiridina),

poli(BMAEP-co-2MAAP) se utilizó la técnica de polimerización en masa, vía radicales libres con un sistema fotoiniciador: canforquinona/4-dimetilaminobenzoato de etilo (CQ/EDAB) (1:2 % en peso).

Finalmente, se sintetizaron los polianfolitos PEI-1 y PEI-2 mediante modificación química de la polietilenimina con 2-formilbencensulfonato de sodio y 4-formilbencen-1,3-disulfonato de sodio.

2.4.1 Síntesis del polielectrolito ácido poli(BMAEP)

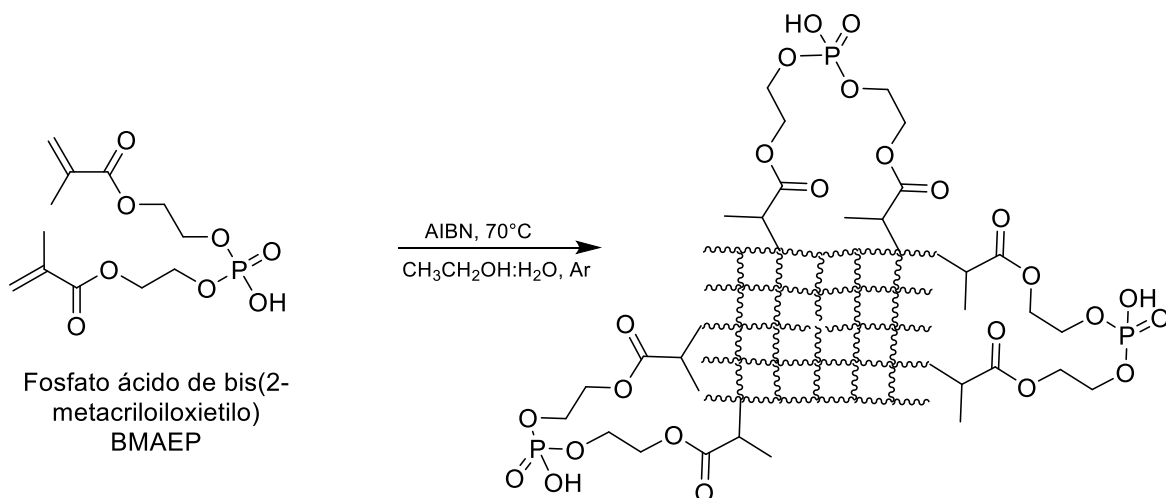


Figura 14. Síntesis de un polielectrolito con grupos ácido fosfónico.

La Figura 14 muestra de forma ilustrativa la estructura del polielectrolito obtenido mediante polimerización vía radicales libres. En un tubo de ensayo provisto con un agitador se colocó 500 mg de monómero líquido BMAEP, posteriormente se disolvieron 5 mg de 2,2'-azobisisobutironitrilo (0.0304 mmol) equivalentes a 1% en peso y se disolvieron en 2 mL de una solución 80:20 de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$. El sistema de reacción se burbujeo con argón por 20 minutos, se selló y sumergió en un baño de glicerina a 70°C por 10 minutos con agitación constante. Al cumplirse el tiempo de reacción del polielectrolito poli(BMAEP), se obtuvo un sólido parcialmente hinchado que se lavó con acetona para obtener un sólido de color blanco. **FT-IR:** (cm^{-1}); 3455 ($\nu\text{O-H}$), 2953 ($\nu\text{C-H}_{\text{metilo}}$), 1714 ($\nu\text{C=O}$), 1163 ($\nu\text{P=O}$), 981 ($\nu\text{P-O}_{\text{sim}}$), 934 ($\nu\text{P-O}_{\text{asim}}$) Figura 32.

2.4.2 Obtención del polianfolito poli(BMAEP-co-2MAAP)

La reacción de fotopolimerización para la síntesis del poli(BMAEP-co-2MAAP) (Figura 5), se realizó mezclando 500 mg del monómero 2MAAP y 993.4 mg del monómero BMAEP, 44.79 mg de CQ (0.26 mmol) y 104 mg de EDAB (0.53 mmol). La cuantificación del porcentaje en gel se llevó a cabo por triplicado a diferentes tiempos de reacción 30, 60 y 120 s.

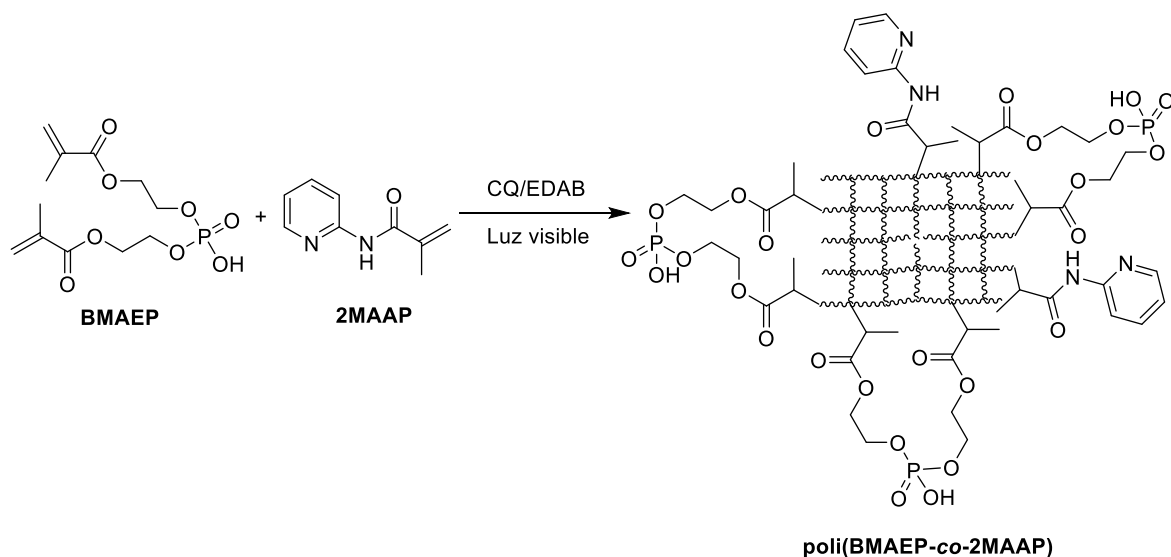


Figura 15. Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2MAAP).

2.4.3 Obtención del polianfolito poli(BMAEP-co-2APC)

La Figura 16 muestra de forma ilustrativa la estructura del polianfolito obtenido mediante copolimerización vía radicales libres de los monómeros BMAEP y 2APC. Ambos copolímeros se obtuvieron en proporción molar 1:1 y 1:2 incrementando la cantidad de monómero básico.

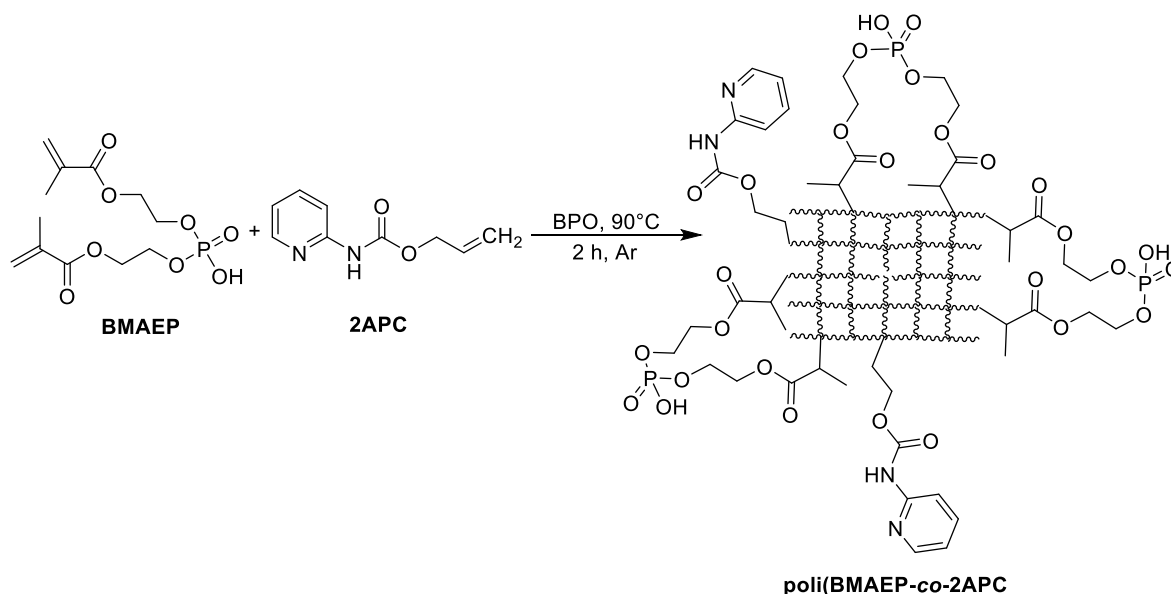


Figura 16. Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2APC).

En la Tabla 1 se resume la cantidad de monómero utilizada para cada síntesis.

Tabla 1. Peso de los monómeros utilizados para la síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2APC).

Proporción	BMAEP (mg)	2APC (mg)	BPO (mg)
1:1	904.2	500	42.1
1:2	768.6	850	48.55

En un tubo de ensayo de 10 mL se colocó el monómero 2APC y el monómero BMAEP, posteriormente, se añadió el 3% en peso de peróxido de benzoilo (BPO). El sistema de reacción se burbujeo con argón por 20 min. El tubo se selló y sumergió en un baño de glicerina a 90 °C por 10 min. Al cumplirse el tiempo de reacción, se obtuvieron sólidos color blanco los cuales se trituraron, pesaron y se colocaron en 10 mL de etanol con agitación constante durante 24 h para determinar el porcentaje en gel. Al término se decantó el disolvente y el sólido se secó en una estufa de vacío a 60 °C durante 2 h obteniéndose el polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC).

2.4.4 Obtención del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC)

La Figura 17 muestra de manera ilustrativa la estructura del polianfolito sintetizado mediante copolimerización vía radicales libres de los monómeros BMAEP y 4APC.

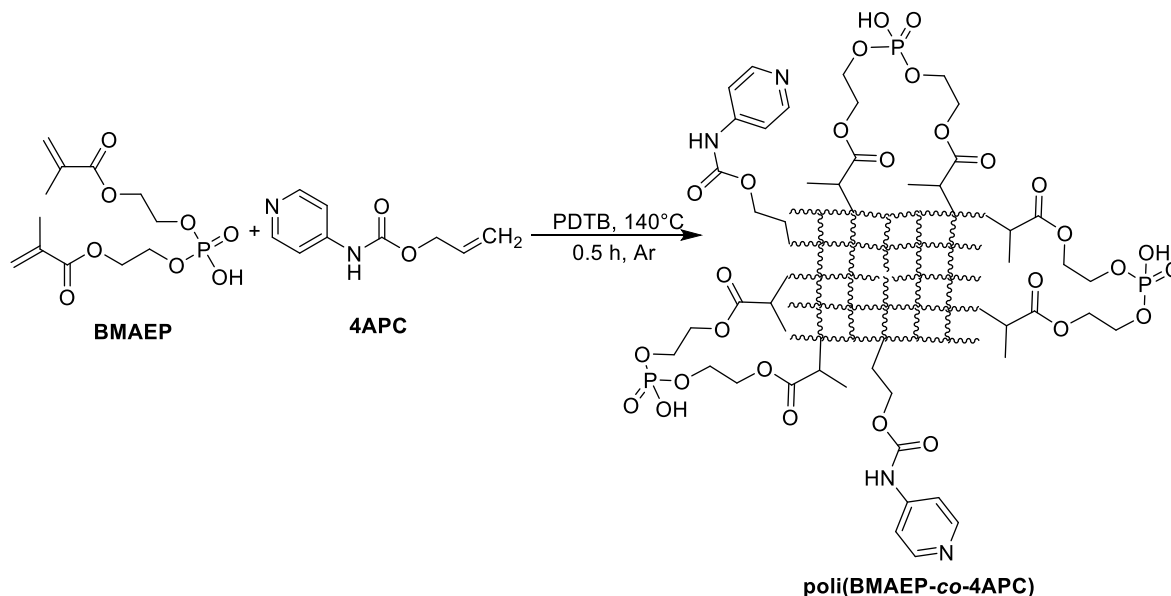


Figura 17. Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-4APC).

En la Tabla 2 se resume la cantidad de monómeros y de iniciador utilizados para la reacción de polimerización en las proporciones 1:1 y 1:2.

Tabla 2. Peso de los monómeros utilizados para la síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-4APC).

Proporción	BMAEP (mg)	4APC (mg)	PDTB (mg)
1:1	1446	800	268.8
1:2	452.1	500	114.3

En un tubo de ensayo de 10 mL se colocó el monómero 4APC, después se adicionó el monómero BMAEP y 12% en peso de peróxido de di-*t*-butilo (PDTB). El sistema de reacción se burbujeó con argón por 20 min. Posteriormente, el tubo se selló y sumergió en un baño de calentamiento a 140 °C por 30 min. Al cumplirse el tiempo de reacción, se obtuvo un sólido amarillo el cual se trituro, pesó y se colocó con 10 mL de diclorometano con agitación constante durante 24 h. Después se decantó el disolvente y el sólido se secó en una estufa de vacío a 60 °C durante 2 h.

Finalmente, se pesó y se determinó el porcentaje en gel del polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC).

2.4.5 Obtención de polielectrolitos con grupos ácido sulfónico derivados de la polietilenimina PEI

La modificación química de la polietilenimina (PEI) se realizó sobre los grupos amino presentes en la molécula mediante reacciones de condensación con 2-formilbencensulfonato de sodio y 4-formilbencen-1,3-disulfonato de sodio, respectivamente como se muestra en la Figura 18.

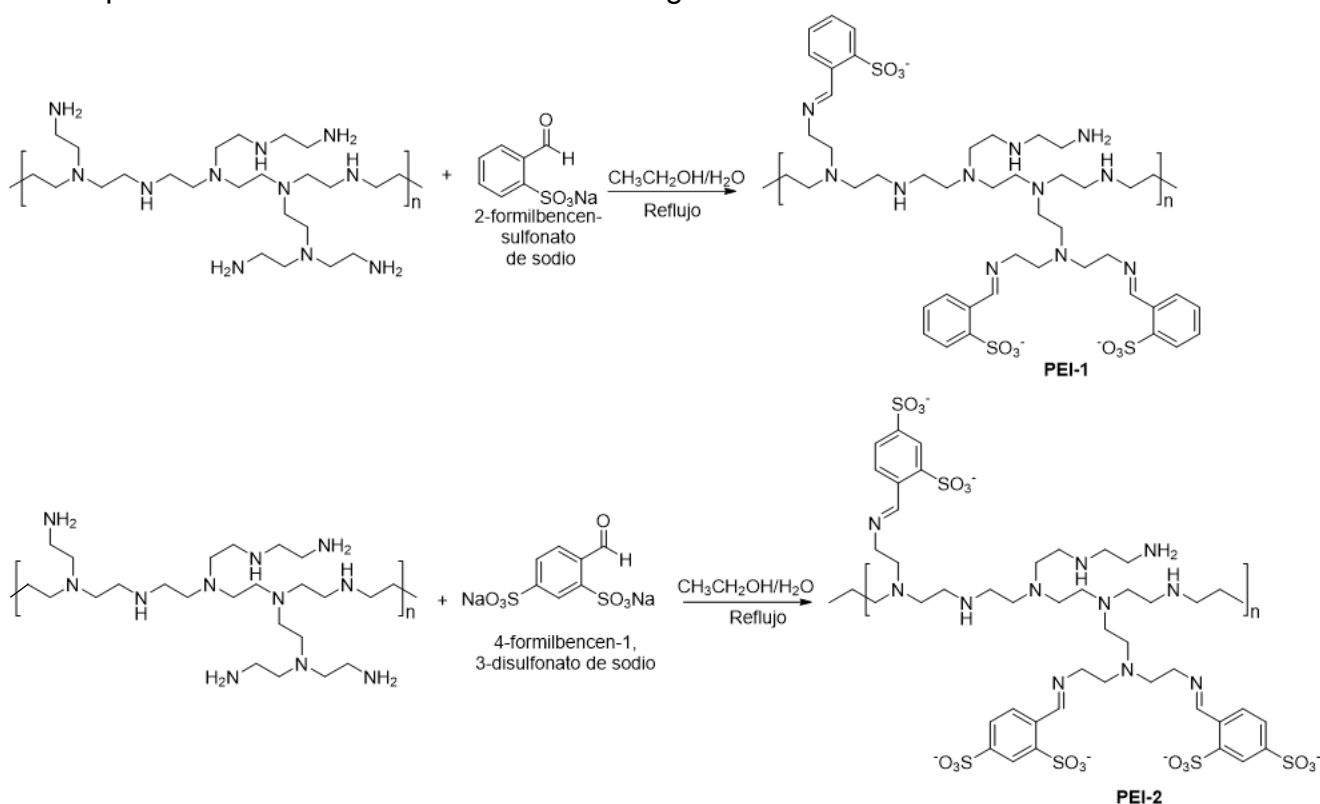


Figura 18. Modificación química de polietilenimina con formilbencensulfonatos.

Modificación química de la polietilenimina con 2-formilbencensulfonato de sodio (PEI-1)

En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético y un refrigerante, se adicionaron 10 mL de una solución etanol:H₂O (80:20), 600 mg de 2-formilbencensulfonato de sodio (1.9354 mmol) y 600 mg de polietilenimina. La mezcla de reacción se mantuvo a 80 °C por 24 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, el producto se precipitó en acetona fría, el sólido se recuperó por

decantación. El polielectrolito fue parcialmente soluble en solución de NaOH e insoluble en disolventes orgánicos. Se caracterizó mediante las técnicas de FT-IR y RMN-¹H. **RMN-¹H**: (400 MHz, D₂O) δ (ppm); 7.62 (3H, m, H1 y H2), 2.58 (5H, m, H3, H4, H5, H6 y H7) Figura 36. **FT-IR**: (KBr, cm⁻¹); 3438 (νO-H), 2949 (νC-H), 1636 (νC=N), 1566 (νC=Car), 1078 (νC-N), 1170 (νS=O), 1021 (νS-O) Figura 35.

Modificación química de la polietilenimina con 4-formilbencen-1,3-disulfonato de sodio (PEI-2)

En un matraz balón de 50 mL provisto de un refrigerante y un agitador magnético se adicionaron 10 mL de una solución etanol:H₂O (80:20), 600 mg de 4-formilbencen-1,3-disulfonato de sodio (1.9354 mmol) y 600 mg de polietilenimina, la reacción permaneció a 80 °C por 24 horas. El crudo de reacción se precipitó en acetona fría y se decantó para obtener el polianfolito PEI-2 como un sólido de color amarillo. El polielectrolito se caracterizó mediante las técnicas de RMN-¹H y FT-IR. **RMN-¹H**: (400 MHz, D₂O) δ (ppm); 8.06 (3H, m, H1, H2 y H3), 2.62 (5H, m, H4, H5, H6, H7 y H8) Figura 38. **FT-IR**: (KBr, cm⁻¹); 3396 (νO-H), 2923 (νC-H), 1678 (νC=N), 1640 (νC=Car), 1078 (νC-N), 1191 (νS=O), 1021 (νS-O) Figura 37.

2.4.6 Síntesis de un macroelectrolito catiónico

El macroelectrolito catiónico con grupos piridinio se sintetizó en dos etapas, la primera consistió en la obtención del hexakis(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno (**M1**) mediante una reacción de sustitución nucleofílica. En la segunda etapa se obtuvo el hexakis(4-(1,3,5,5-tetra-(4-piridin)imino)1,4-difenoxi)ciclotrifosfaceno (**M2**) mediante una reacción de condensación entre el hexakis(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno y la 4-aminopiridina como se muestra en la Figura 19.

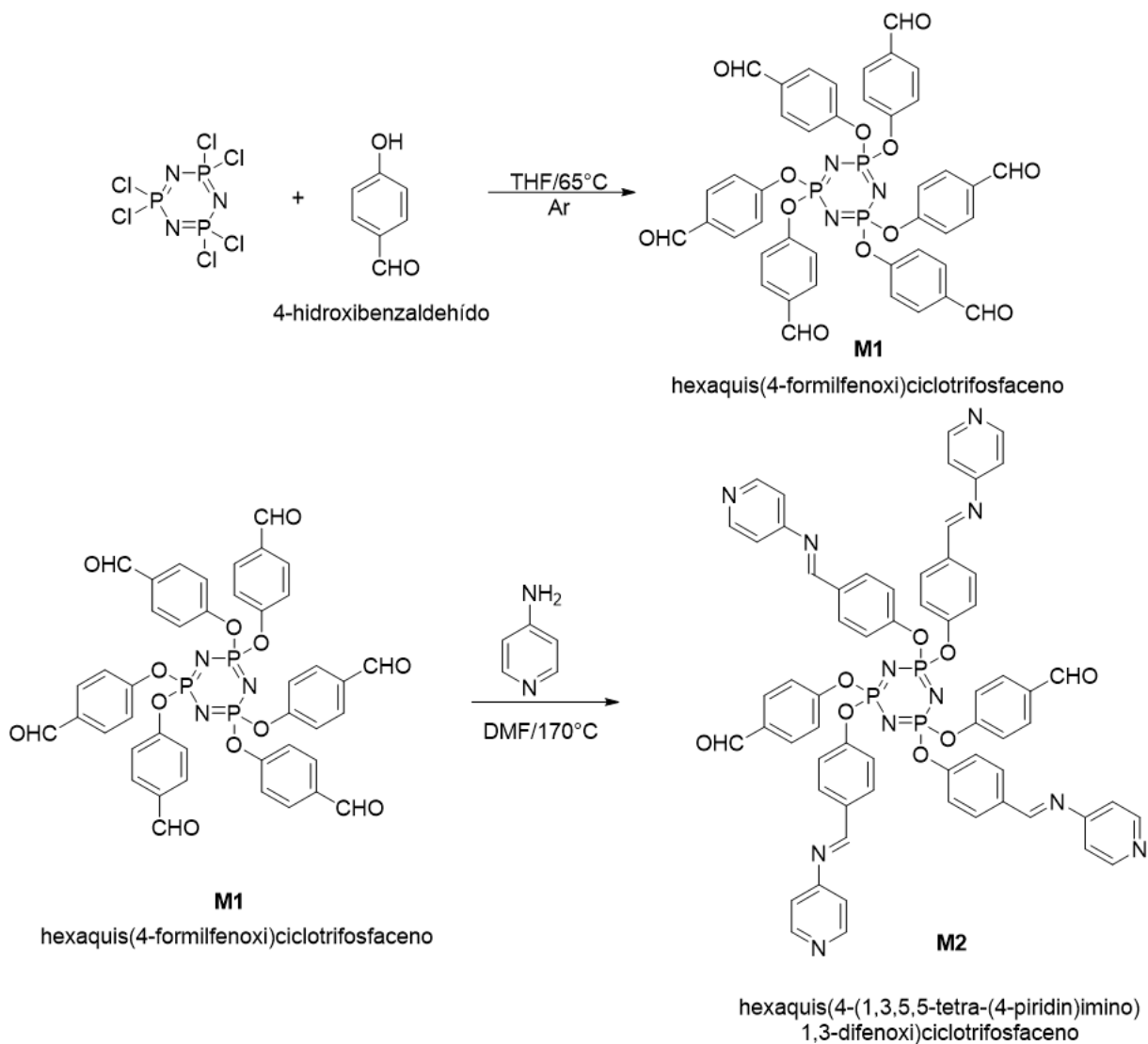


Figura 19. Síntesis del macroelectrolito con grupos piridino.

Para la síntesis del compuesto M1 se colocó en un matraz de 2 bocas provisto de un agitador magnético y dos septas removibles 2.1 g (17.19 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído y 5.9 g (42.68 mmol) de K_2CO_3 en atmósfera de argón. Posteriormente, se añadieron al sistema 50 mL de THF anhidro. La mezcla de reacción se dejó a reflujo por 30 minutos con agitación constante. Posteriormente, se disolvió 1 g (2.88 mmol) de hexaclorociclotrifosfaceno en 10 mL de THF y se adicionó gota a gota a la mezcla de reacción. El sistema fue mantenido a reflujo con agitación constante durante 12 h. Al término de la reacción, la fase sólida fue retirada por filtración y se lavó con THF. La fase líquida fue evaporada y el sólido obtenido fue lavado con metanol repetidas veces. Finalmente, se secó bajo presión

reducida a 60 °C por 12 horas. El producto obtenido es un sólido blanco soluble en THF, cloroformo, diclorometano, DMF, DMSO, tolueno y acetona. **RMN-¹H**: (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm); 9.95 (6H, s, H3), 7.82 (12H, d, H2), 7.16 (12H, d, H1) Figura A4.

La obtención del macroelectrolito de tipo básico M2 se realizó mediante una reacción de condensación. En un matraz de fondo redondo se adicionaron 0.250 g (0.29 mmol) del compuesto M1 y 2 mL de DMF anhidra. Se mantuvo en agitación bajo atmósfera de argón por 30 minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Finalmente, se adicionó lentamente 0.191 g (2.029 mmol) de 4-aminopiridina previamente disuelto en 1 mL de DMF. La mezcla se mantuvo a 170°C por 72 horas. Al término de la reacción la DMF se destiló con alto vacío. El macroelectrolito se lavó en acetona y se precipitó en ciclohexano. El sólido se filtró y se secó bajo presión reducida a 60 °C. **RMN-¹H**: (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm); 9.89 (2H, m, H1, H1), 8.38 (4H, m, H2), 8.09 – 6.11 (40H, m, H3, H4, H5, H6, H7 y H8) Figura 40b. **FT-IR**: (KBr, cm⁻¹); 3396 (νC-H), 1693 (νC=O), 1622 (νC=N), 1595 (νC=C_{ar}), 1584 (νC=N_{ar}), 1204, 1173, 1142 (νP=N), 940 (νP-O-Ar) Figura 40a.

2.4.7 Sol-gel de los polímeros

Todos los polielectrolitos se trituraron, se pesaron y colocaron en un vial con 10 mL de etanol, se dejaron en agitación constante por 24 h. Posteriormente, la parte sólida, denominada gel, se separó por decantación de la parte soluble, denominada sol. El gel se secó en una estufa de vacío por 24 h a presión reducida y se pesó. Para calcular el porcentaje de gel obtenido de cada polímero se utilizó la ecuación 1:

$$\% \text{ gel} = \left(\frac{mg_{\text{antes de la extracción}}}{mg_{\text{después de la extracción}}} \right) \quad (1)$$

Finalmente, el porcentaje que no reaccionó (parte soluble en el disolvente) se determina por diferencia de pesos. El material soluble generalmente corresponde al monómero sin reaccionar o a oligómeros de bajo peso molecular.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La determinación de pureza, entalpía y punto de fusión de los monómeros básicos se realizó mediante la técnica de DSC. Se utilizó un equipo Mettler-Toledo DSC822^e, crisoles de aluminio con capacidad de 40 μ L y en atmósfera de nitrógeno. El DSC del monómero 2MAAP se registró de 25 a 90 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min, para 2APC fue de 50 a 70 °C con una rampa de 1 °C/minuto y para 4APC de 80 a 170 °C con una rampa de 3 °C/min. Como referencia se utilizó un crisol de aluminio vacío.

2.4.8 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los polielectrolitos se realizó utilizando muestras de 7 a 15 mg, utilizando un equipo Mettler-Toledo TGA/SDTA851^e acoplado a un horno estándar y crisoles de alúmina de 60 μ L con tapa. Los experimentos se realizaron bajo atmosfera de N₂ con flujo de 80 mL/min. La rampa de calentamiento aplicada en los análisis fue de 10 °C/min en el rango de 50 y 600 °C. El tratamiento de los datos se realizó con el software Star^e SW 12.10 mediante el registro del porcentaje de la pérdida en peso de la muestra con respecto a la temperatura y con ello identificar la estabilidad térmica y las etapas de la degradación de los polielectrolitos analizados.

2.4.9 Punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{pzc}) determina el carácter ácido o básico de la superficie de los materiales. Para determinar el punto de carga cero, se colocaron en 11 frascos con tapa, 25 mL de solución de NaCl 0.1 M, se ajustó el pH entre 2 a 6 con HCl 0.1 N y para el rango de 7 a 12 con NaOH 0.1 N ($\text{pH}_{\text{inicial}}$). Posteriormente, se añadió a cada frasco, una muestra de 0.075 g del polímero, se taparon y mantuvieron en agitación a temperatura ambiente por 48 horas. Finalmente, se filtraron las soluciones y se midió el pH (pH_{final}). Se graficaron los valores de pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$, el pH_{PZC} se determinó de la intersección con la línea $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$.

2.4.10. 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 determinar la densidad se colocó el polielectrolito 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:

$$\rho = m/V \quad (2)$$

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

2.5 Discusión de resultados

Los monómeros y los polielectrolitos sintetizados fueron caracterizados por la técnica espectroscópica FT-IR y RMN- ^1H y ^{13}C . Los espectros FT-IR se registraron 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} . Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se obtuvieron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear BRUKER Advance III HD 400 a 400 MHz , utilizando cloroformo (CDCl_3), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) u óxido de deuterio (D_2O) como disolventes y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm. Las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hertz (Hz). La multiplicidad de las señales en los espectros de RMN- ^1H , se abrevia como s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple y m: señal múltiple. Las temperaturas de fusión de los monómeros fueron determinadas por el método del capilar abierto en un fusiómetro MELT-TEM de Electrothermal, usando la escala de grados Celsius ($0\text{-}350^\circ\text{C}$) como referencia.

Los resultados obtenidos del presente trabajo, serán abordados de acuerdo al orden establecido en el desarrollo experimental.

2.5.1 Caracterización de las materias primas 2- y 4-aminopiridina (2AP, 4AP)

Por FT-IR se identificaron las principales bandas de absorción de las materias primas 2- y 4-aminopiridina

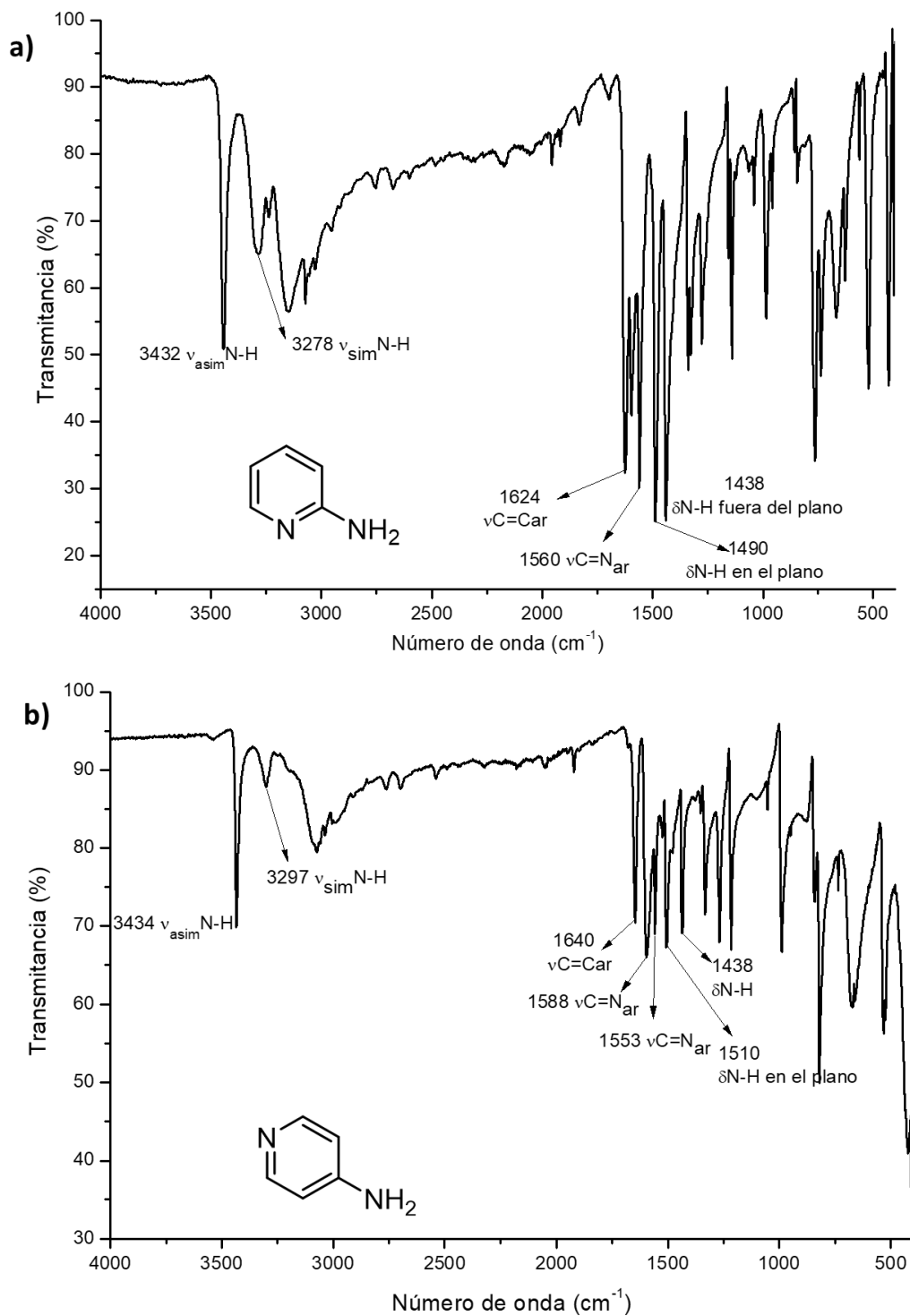


Figura 20. Espectro FT-IR de las materias primas a) 2-aminopiridina y b) 4-aminopiridina.

La Figura 20 muestra los espectros FT-IR de las materias primas 2AP (Figura 20 a) y 4AP (Figura 20 b), en ambos espectros se puede observar la presencia de las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de amina primaria (νNH_2). Las bandas de absorción correspondientes al modo de vibración de elongación asimétrica $\nu\text{N-H}$ de 2-AP y 4-AP se observan a 3432 cm^{-1} y 3434 cm^{-1} respectivamente, las bandas de absorción atribuidas a la vibración de elongación simétrica $\nu\text{N-H}$ de los isómeros está presente en 3278 cm^{-1} y 3297 cm^{-1} . En 1490 cm^{-1} y 1510 cm^{-1} se encuentran las bandas de vibración $\delta\text{N-H}$ en el plano y en 1438 cm^{-1} se observa la banda de absorción $\delta\text{N-H}$ fuera del plano para ambos compuestos. Además, en 1624 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} se encuentran las bandas asociadas a la vibración $\nu\text{C=C}$ del anillo aromático. Finalmente, en 1560 cm^{-1} y 1588 cm^{-1} se observan las bandas de absorción debidas a la vibración $\nu\text{C=N}$ de anillo aromático de ambos isómeros.

La Figura 21 a) muestra el espectro de RMN- ^1H de 2AP, en el cual se observan cuatro señales en un rango de 6.4 a 8.1 ppm, que integran para cada uno de los diferentes protones que conforman el anillo aromático además de una señal en un desplazamiento de 4.6 ppm que integra para los dos protones de amina primaria. En la Figura 21 b) se observa el espectro de RMN- ^1H de 4AP en la que se observa la presencia de dos señales en los desplazamientos de 6.45 y 7.95 ppm, que corresponden a los protones del anillo aromático con sustituyentes en posición *para*. Finalmente, a 5.95 ppm se observa una señal correspondiente a los protones provenientes de la amina primaria.

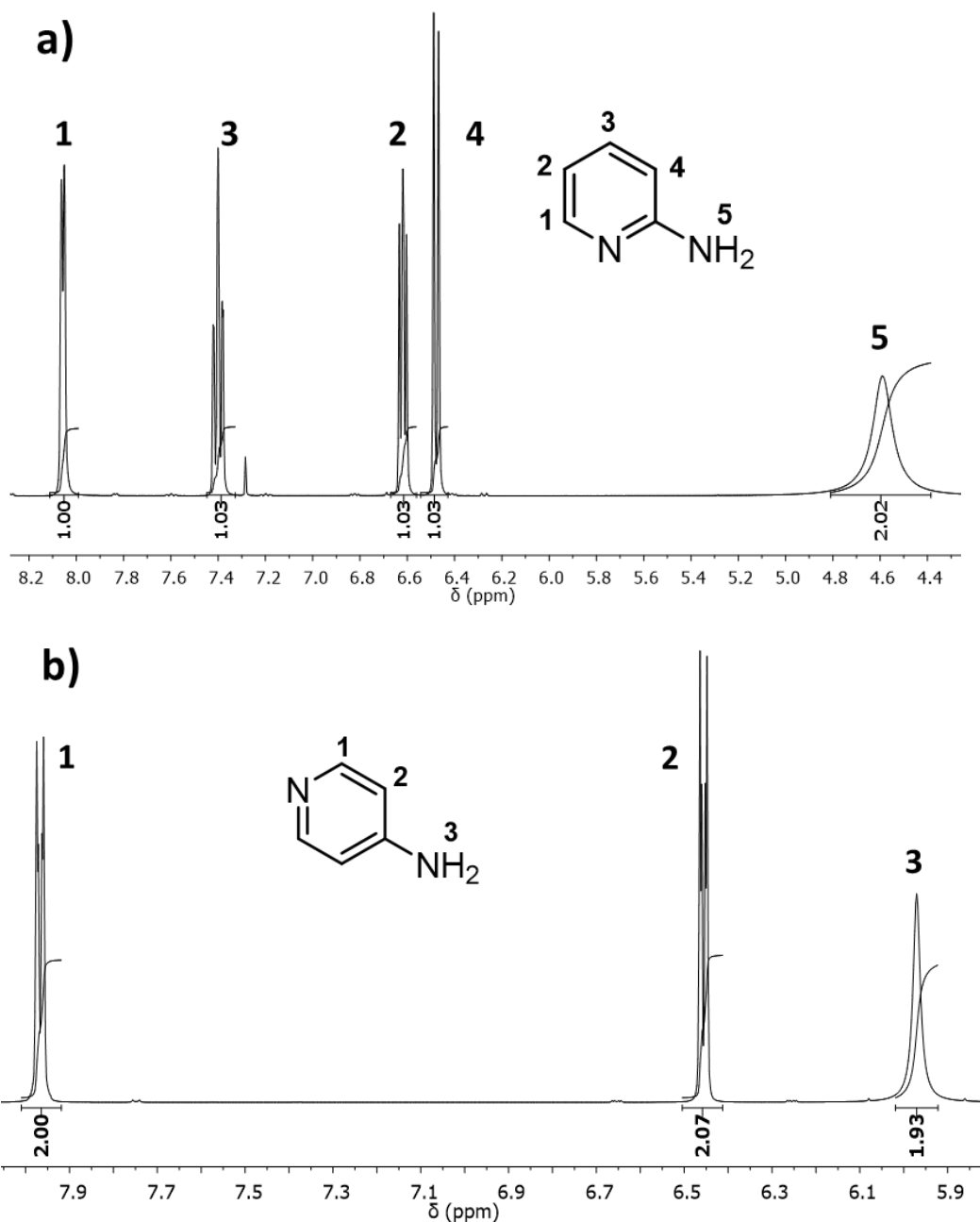


Figura 21. Espectro de RMN-¹H a 400 MHz de a) 2AP y b) 4AP en D₂O.

2.5.2 Caracterización del monómero 2-metacrililoilaminopiridina (2MAAP)

El punto de fusión del monómero 2MAAP observado por el método del capilar abierto es de 51 °C. De acuerdo a las pruebas de solubilidad se observa que el monómero es soluble en, cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, acetona y DMSO e insoluble en agua.

El espectro FT-IR del monómero 2MAAP se muestra en la Figura 22. Las principales bandas de absorción que evidenciaron la obtención del monómero son las bandas debidas a los modos de vibración del grupo amida obtenido durante la reacción de sustitución nucleofílica acílica, así como la ausencia de las bandas que corresponden al grupo precursor amina primaria. En 1672 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la vibración $\nu\text{C=O}$ (amida I), en 1577 cm^{-1} se encuentra la banda de absorción de la vibración $\delta\text{N-H}$ (amida II) y a 1296 cm^{-1} está la banda correspondiente a la vibración $\nu\text{C-N}$ (amida III). Las bandas de absorción correspondientes al doble enlace terminal se encuentran en 1647 cm^{-1} asociada a la vibración $\nu\text{C=C}$ y en 1433 y 932 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción de la vibración $\delta\text{C-H}$ en el plano y fuera del plano, respectivamente. Finalmente, en 1624 cm^{-1} se observa una banda de absorción debida a las vibraciones $\nu\text{C=C}$ del anillo aromático.

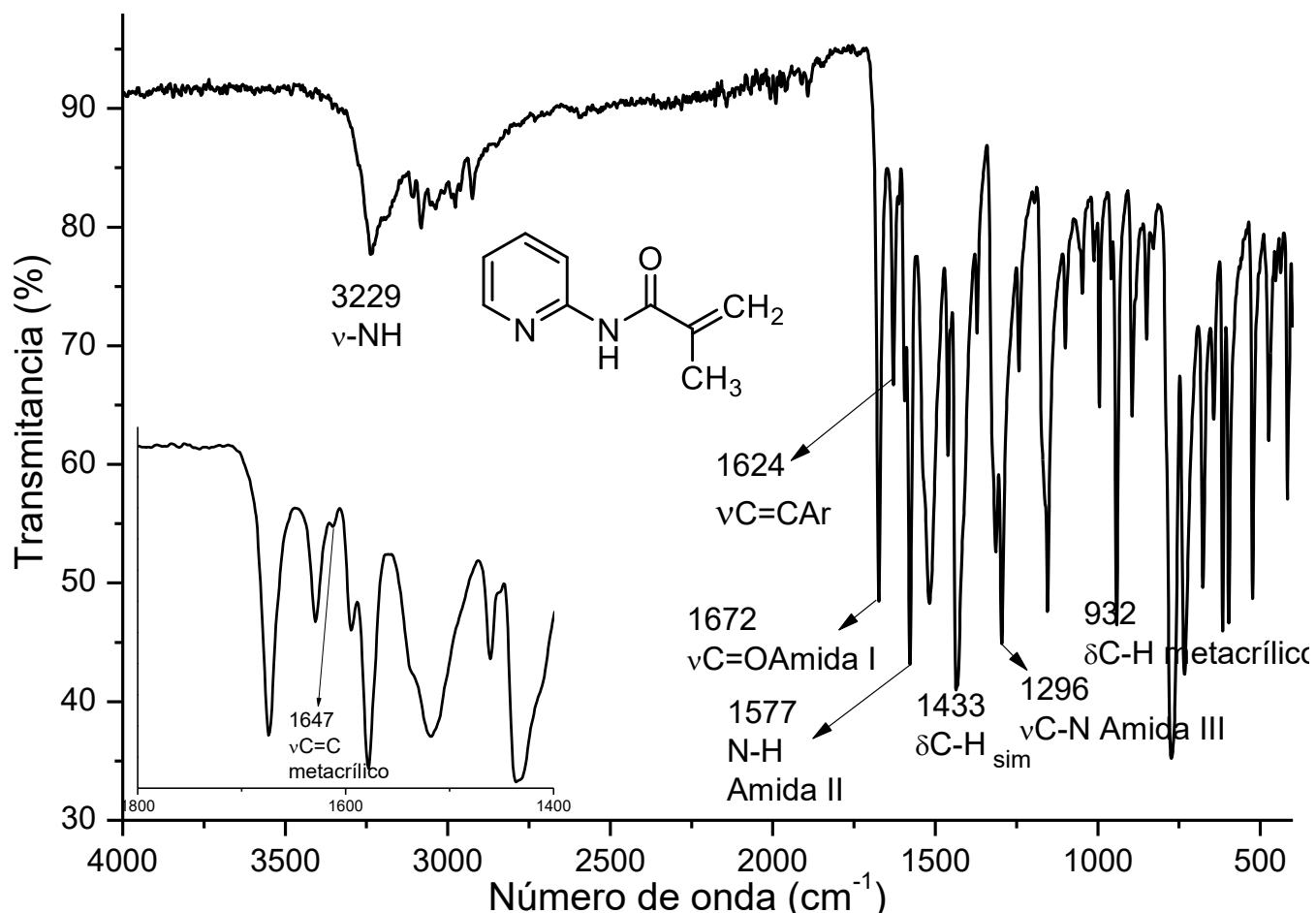


Figura 22. Espectro FT-IR del monómero 2-metacrililaminopiridina (2MAAP).

La estructura molecular del monómero 2MAAP se elucidó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H). En el espectro de RMN- ^1H del 2MAAP, que se muestra en la Figura 23, se pueden identificar ocho señales que corresponden a los tipos de protones que conforman la molécula del monómero. Se observa a 8.83 ppm una señal simple ancha que corresponde al protón H7 del-NH de amida, en un rango de 8.37 a 7.07 ppm se observan las señales correspondientes a los protones H6, H3, H4 y H5 del anillo aromático. En el rango de 5.9 a 5.5 ppm se observan las señales correspondientes a los protones H10' y H10 del doble enlace terminal del grupo metacrílico. Finalmente, a un desplazamiento de 2.1 ppm se observa una señal simple que corresponde a los protones H11 del grupo metilo.

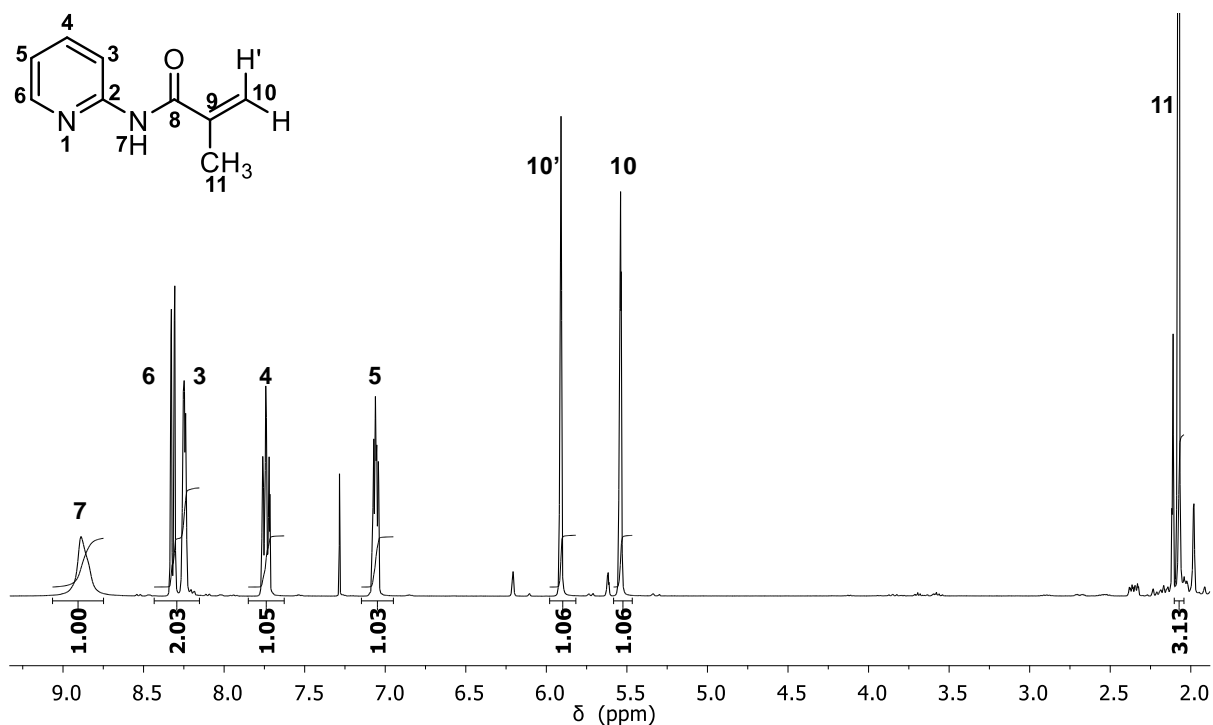


Figura 23. Espectro de RMN- ^1H a 400 MHz del monómero 2MAAP en CDCl_3 .

El espectro de RMN- ^{13}C del 2MAAP se muestra en la Figura 24. El espectro muestra 9 señales que corresponden a los diferentes tipos de carbono presentes en la estructura. Para la asignación inequívoca de los átomos de carbono se realizó la espectroscopía en dos dimensiones (Anexo 1)

A frecuencias altas se observa la señal que corresponde al átomo de carbono del grupo carbonilo C8. Las señales correspondientes a los átomos de carbono del

observan las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu\text{C}=\text{O}$, $\delta\text{N-H}$ y $\nu\text{C-N}$ del grupo amida, respectivamente. Otra evidencia de la obtención del monómero 2APC es la presencia de la banda de absorción correspondiente a la vibración $\nu\text{C}=\text{C}$ del grupo alilo en 1660 cm^{-1} . Finalmente, en 1624 cm^{-1} se observa una banda de absorción debida a las vibraciones $\nu\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. Otra evidencia es la ausencia de las bandas correspondientes a la amina primaria.

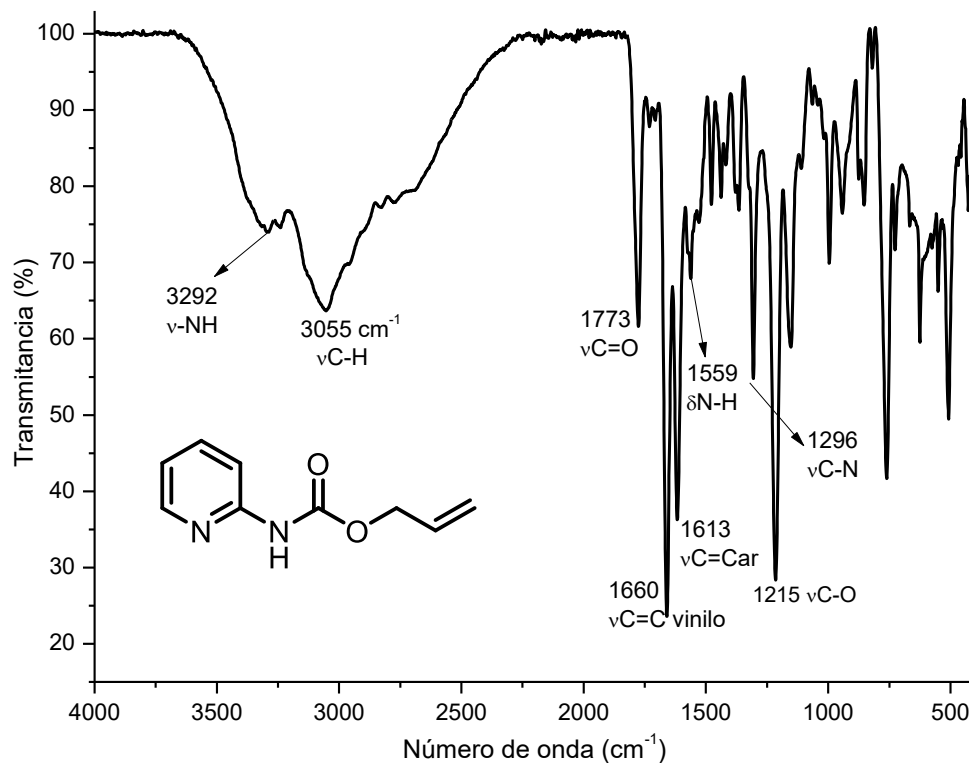


Figura 25. El espectro FT-IR del monómero 2-aliilpiridincarbamato (2APC).

La estructura molecular del monómero 2APC se elucidó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ($\text{RMN-}^1\text{H}$). En el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del 2APC que se muestra en la Figura 26 se pueden identificar nueve señales que corresponden a los protones presentes en la molécula del monómero. Se observa a 9.73 ppm una señal simple que corresponde al protón H7 del $-\text{NH}$ de amida, en un rango de 8.37 a 7.00 ppm se observan las señales que corresponden a los protones H6, H3, H4 y H5 del anillo aromático. Las principales señales que dan evidencia de la obtención del monómero son las que se observan

en un rango de 5.99 a 4.70 ppm, las cuales fueron asignadas a los protones H10, H11', H11 y H9 del grupo alílico.

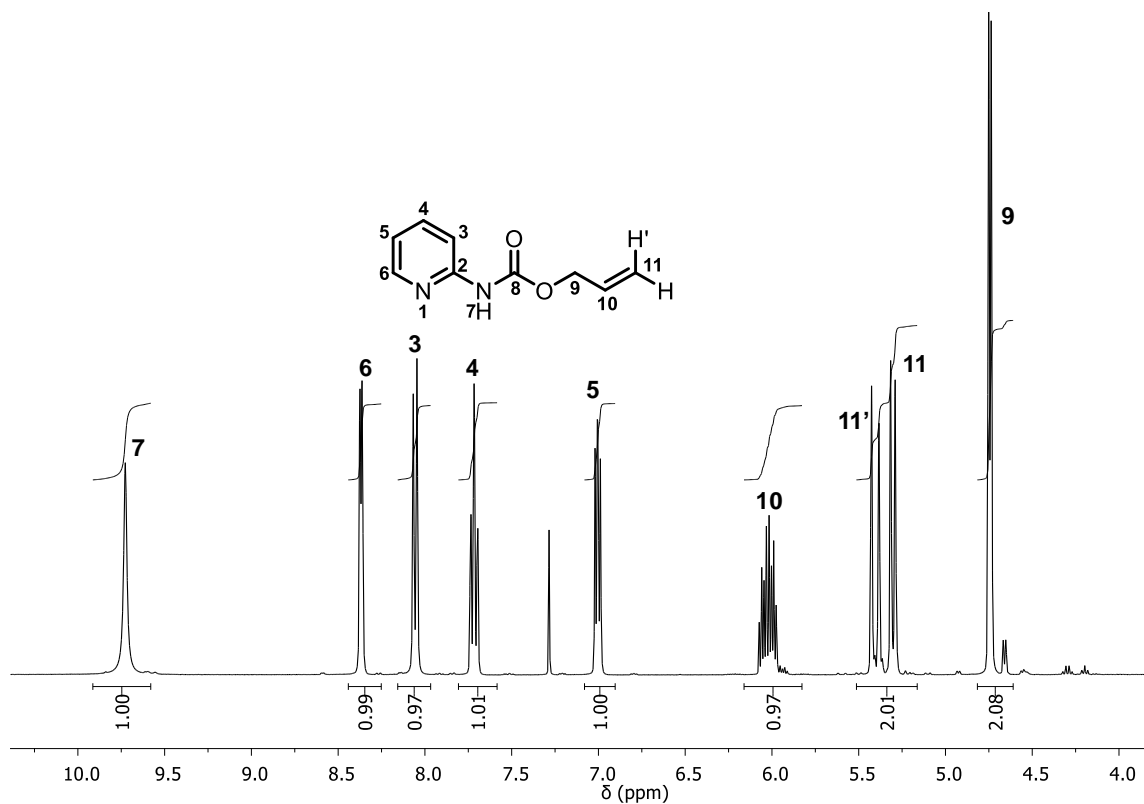


Figura 26. Espectro de RMN-¹H a 400 MHz del monómero 2APC en CDCl₃.

En la Figura 27 se muestra el espectro de RMN-¹³C del monómero 2APC. En él se pueden observar 9 señales que corresponden a los diferentes tipos de carbono presentes en la estructura. Las principales evidencias de la obtención del monómero son las señales que se encuentran en 65.86, 132.40 y 118.57 ppm y que se atribuyen a los carbonos C9, C10 y C11 del grupo alílico. La señal que se observa en 153.35 se asignó al carbono C8 del grupo carbonilo y la señal que se observa en 152.31 ppm C2 del anillo aromático. Finalmente, las señales observadas en 147.67, 118.41, 138.51, 112.57 ppm se atribuyeron a los carbonos del anillo aromático C6, C5, C4, y C3.

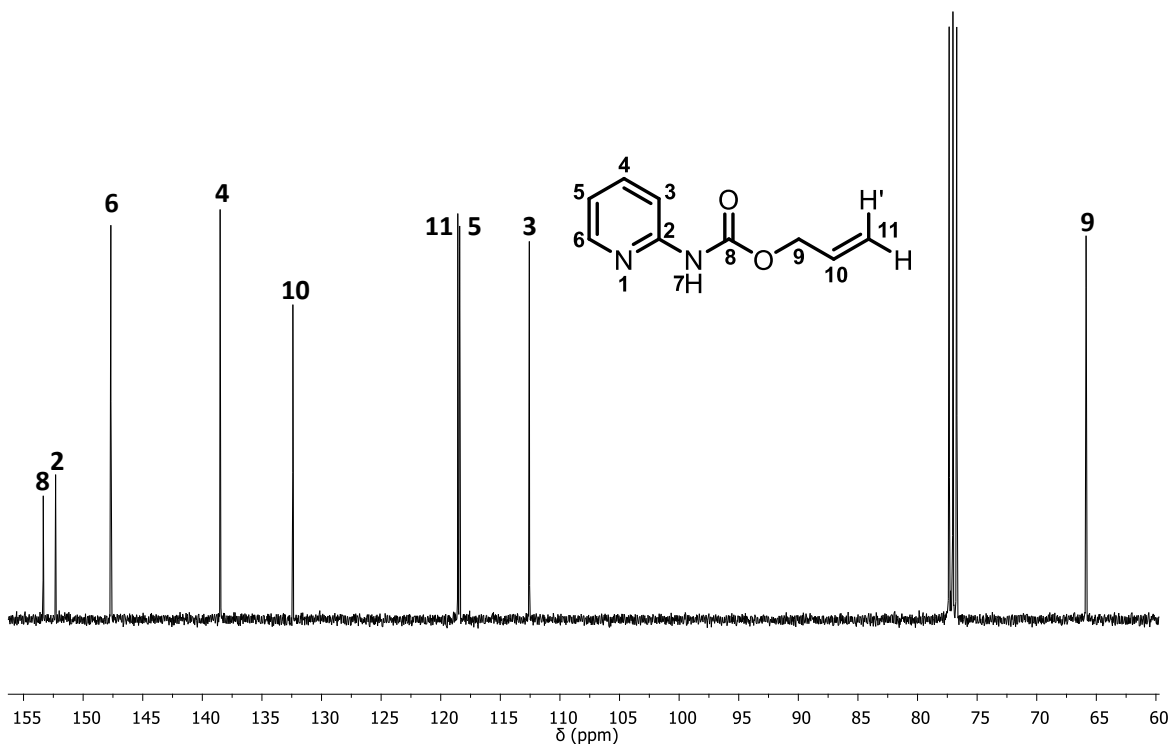


Figura 27. Espectro de RMN-¹³C a 400 MHz del monómero 2APC en CDCl₃.

2.5.4 Caracterización del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC)

El punto de fusión del monómero 2APC determinado con la técnica del capilar abierto es de 138 °C y presentó solubilidad en cloroformo, diclorometano, etanol, THF, acetona, acetato de etilo y DMSO. El monómero es insoluble en agua.

El espectro FT-IR del monómero 4APC se muestra en la Figura 28. Las principales bandas de absorción que evidencian la obtención del monómero son las correspondientes a los modos de vibración del grupo amida y alílico. A 1738 cm⁻¹ se observa la banda de absorción correspondiente al modo de vibración ν C=O (Amida I), a 1524 cm⁻¹ se asignó la banda de absorción δ N-H (Amida II) y a 1204 cm⁻¹ al modo de vibración de elongación ν C-N (Amida III). En 1591 cm⁻¹ se observa una banda de absorción debida a las vibraciones de elongación ν C=C del anillo aromático. La presencia de la banda de absorción de ν C=C del grupo alílico en 1645 cm⁻¹ es evidencia de la obtención del monómero 4APC. Finalmente, otra evidencia es la ausencia de las bandas correspondientes al grupo amina primaria.

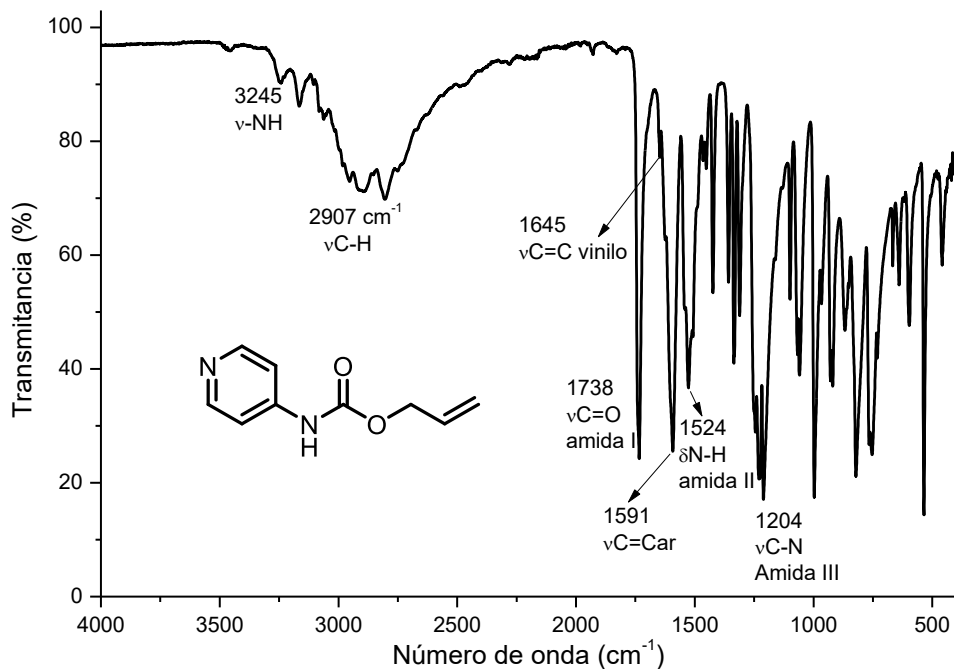


Figura 28. El espectro FT-IR del monómero 4-aliilpiridincarbamato (4APC).

El espectro de RMN-¹H del 4APC se muestra en la Figura 29, donde se pueden identificar siete señales que corresponden a los protones presentes en la molécula. En un desplazamiento de 8.68 ppm se observa una señal simple que corresponde al protón H5 del -NH del carbamato, en 8.47 y 7.45 ppm se observan las señales correspondientes a los protones H2 y H3 del anillo aromático. Las señales que dan evidencia de la presencia del grupo alílico se observan en un rango de 5.95 a 4.69 ppm, las cuales fueron asignadas a los protones H8, H9', H9 y H7 del grupo alílico.

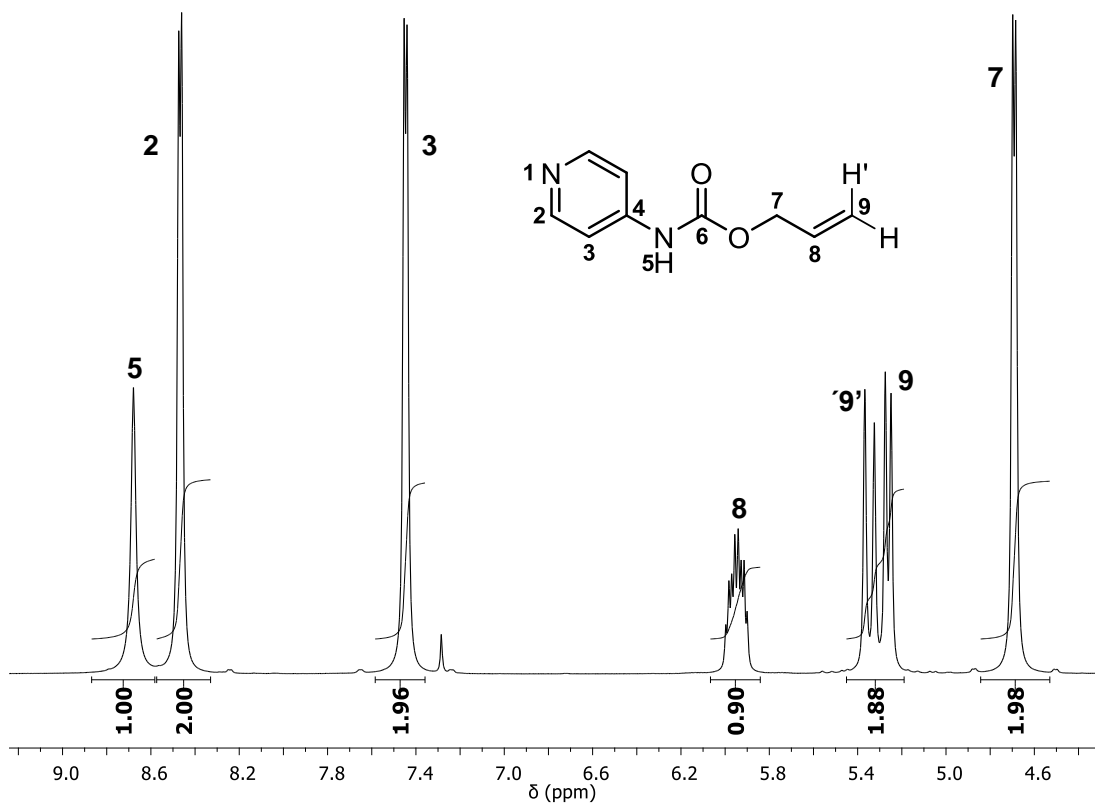


Figura 29. Espectro de RMN- ^1H a 400 MHz del monómero 4APC en CDCl_3 .

El monómero 4APC también fue caracterizado mediante espectroscopía de RMN- ^{13}C . En la Figura 30 se muestra el espectro en el que se pueden observar las 7 señales correspondientes a los diferentes tipos de átomos de carbono presentes en la estructura del monómero. Las principales evidencias de la obtención del 4APC son las señales que se encuentran en 66.24, 131.98 y 118.68 ppm atribuidas a los carbonos C7, C8 y C9 del grupo alílico. La señal en 152.83 ppm se asignó a C6 del grupo carbonilo del carbamato. Las señales en 150.37 y 112.64 ppm corresponden a los carbonos C2 y C3 del anillo aromático, así como la señal en 145.71 ppm que se atribuyó al carbono cuaternario del anillo aromático, C4.

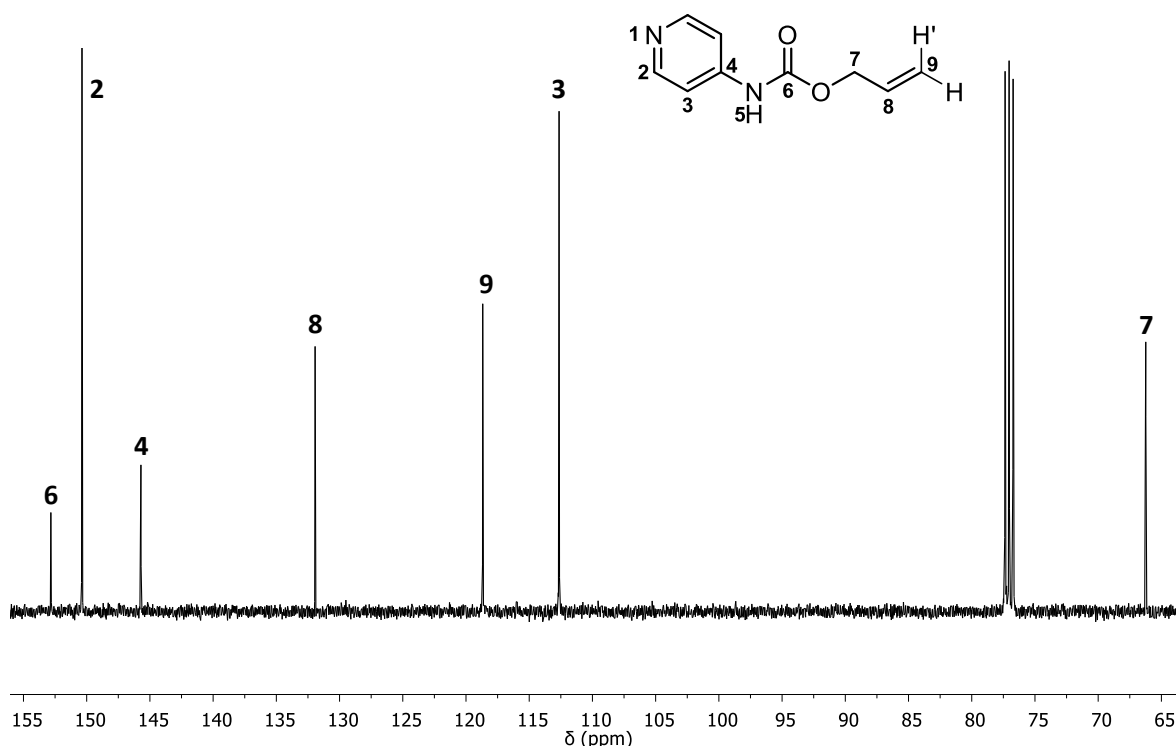


Figura 30. Espectro de RMN-¹³C a 400 MHz del monómero 4APC en CDCl₃.

2.5.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los termogramas de DSC son una herramienta útil en la caracterización térmica de los monómeros. En cada termograma de los monómeros (Figura A5, A6 y A7) se puede observar un solo evento endotérmico con el que se determinó la temperatura y entalpía de fusión, así como el porcentaje de pureza (Tabla 3).

Tabla 3. Temperaturas de fusión, entalpías de fusión y porcentaje de pureza de 2MAAP, 2APC y 4APC obtenidos de DSC.

Monómero	T. Fusión (°C)	Pureza (%)	ΔH_{fus} (kJ/mol)
2MAAP	46.0	93.2	20.2
2APC	71.5	99.4	9.6
4APC	129.8	96.1	65.5

Los resultados de DSC indican que los monómeros se obtienen con pureza de 93 al 99%, esta información corrobora la información obtenida por espectroscopía de RMN-¹H. El monómero 2MAAP presenta la menor pureza debido a que polimeriza fácilmente a temperatura ambiente provocando la formación de oligómeros durante el calentamiento. Los monómeros alílicos son más estables y por esta razón sus porcentajes de pureza son de hasta el 99%.

Por otra parte, el valor de entalpía de fusión (ΔH_{fus}) de 9.64 y 65.46 kJ/mol para los monómeros 2APC y 4APC se relacionan con su estructura y la posición en la que se encuentra el heteroátomo (-N). En el isómero *para* puede formar interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno con otra molécula de la misma especie (Figura 31a), las cuales requieren de mayor energía para poder romperse, mientras que, en el isómero *orto*, las interacciones son intramoleculares (Figura 31b), de tal manera que requieren menor energía para romperse.

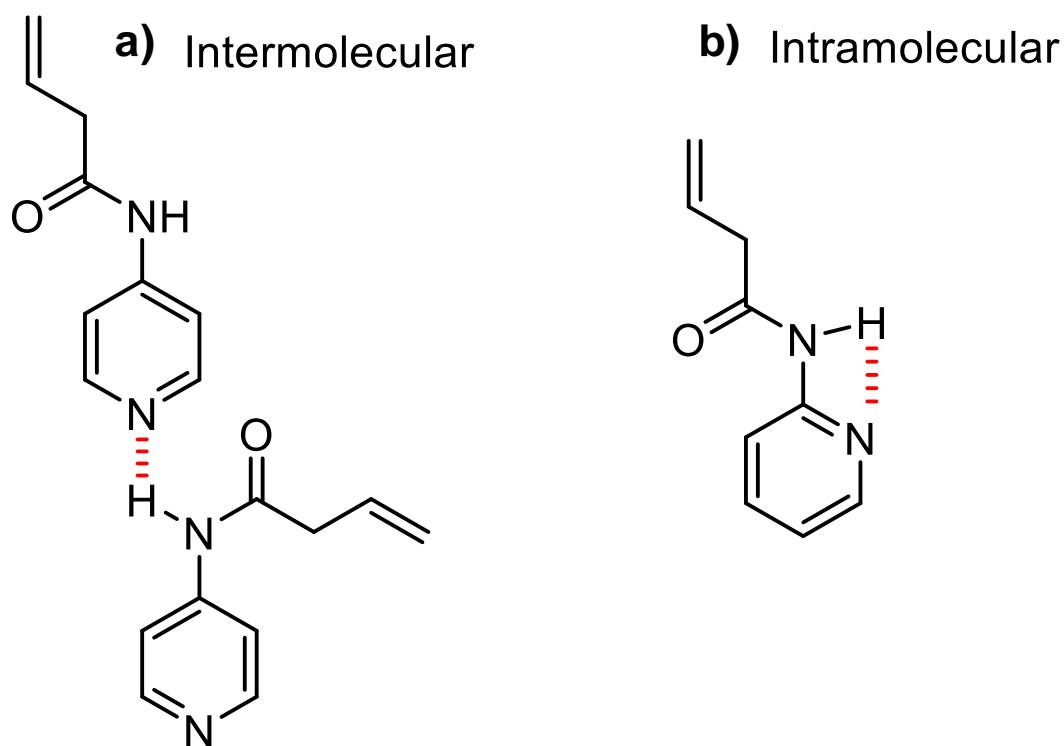


Figura 31. Interacciones de los monómeros a) 4APC y b) 2APC.

2.5.5 Caracterización del monómero BMAEP y el polímero poli(BMAEP)

La Figura 32 muestra los espectros FT-IR del monómero BMAEP y del polielectrolito poli(BMAEP). La reacción de polimerización vía radicales libres del monómero se llevó a cabo a través de la ruptura homolítica del doble enlace. Después de la ruptura homolítica del doble enlace C=C del alqueno se obtiene un alcano, por lo que una evidencia de la obtención del polielectrolito poli(BMAEP) es la ausencia de la banda que corresponde al modo de vibración $\nu_{C=C}$ (metacrílico) en 1630 cm^{-1} . Finalmente, se observan las bandas que provienen de la unidad monomérica; la vibración del enlace $\nu_{C=O}$ (del grupo carbonilo) en 1714 cm^{-1} , la banda correspondiente a la

vibración del enlace ν P-O en 981 cm^{-1} y la banda en 1163 cm^{-1} atribuida a la vibración ν P=O.

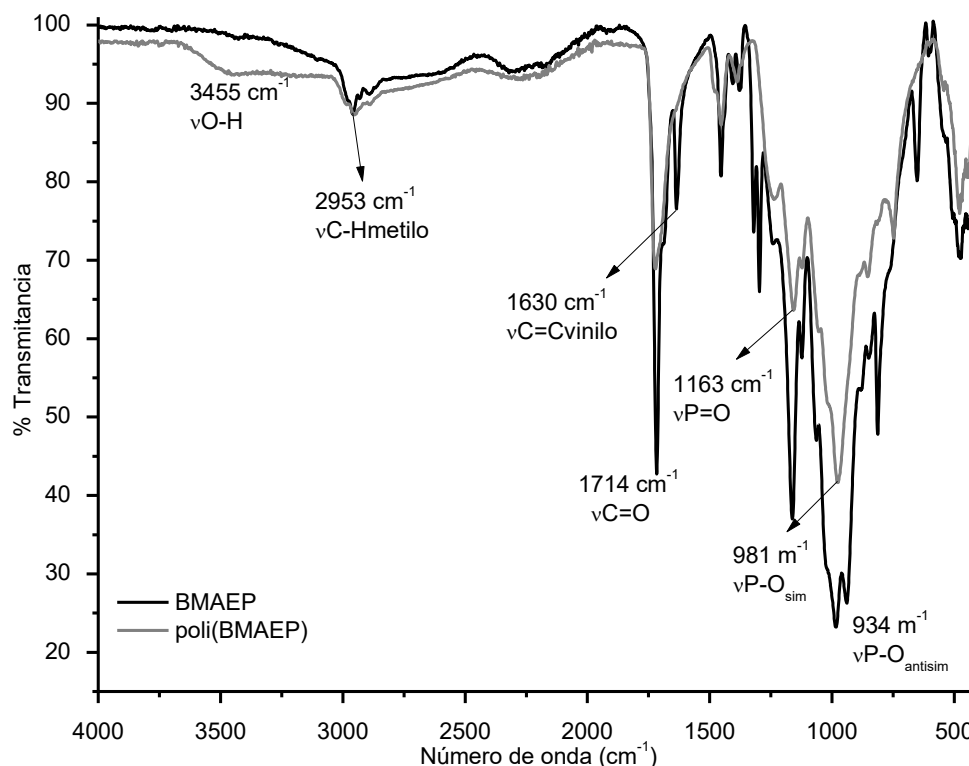


Figura 32. Espectro de FT-IR del monómero BMAEP y el poli(BMAEP).

2.5.6 Copolimerización de los monómeros 2MAAP, 2APC y 4APC con bis (2metacrililoiloxietileno fosfónico) (BMAEP)

Una evidencia de la obtención de los polielectrolitos es el cambio de estado físico, la temperatura de fusión y la pérdida de solubilidad. El monómero BMAEP es un líquido incoloro y los monómeros 2MAAP, 2APC y 4APC son sólidos blancos que de acuerdo al análisis de DSC presentan temperatura de fusión de $46.03\text{ }^{\circ}\text{C}$, $66.91\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $129.83\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Al copolimerizarse forman sólidos amarillos insolubles que no funde.

Con monómeros con dos dobles enlaces se generan cuatro funcionalidades en cada monómero al realizar la reacción de polimerización, por lo tanto, se obtienen polímeros entrecruzados, los cuales son insolubles en disolventes orgánicos y en soluciones de ácido o base concentradas. Por lo tanto, una evidencia del entrecruzamiento entre el monómero BMAEP con los monómeros 2MAAP, 2APC o 4APC es el porcentaje en gel de cada reacción de copolimerización.

2.5.6.1 Determinación de porcentaje sol-gel

En la Tabla 4 se reportan los porcentajes en gel de los polielectrolitos poli(BMAEP), poli(BMAEP-co-2MAAP), poli(BMAEP-co-2APC) y poli(BMAEP-co-4APC). El porcentaje en gel del homopolímero poli(BMAEP) indica que el 99.14% del monómero reaccionó para formar la red entrecruzada. Debido a que, en la ruptura homolítica se generan 4 funcionalidades, la reacción de polimerización termina en tiempos muy cortos.

El polielectrolito poli(BMAEP-co-2MAAP) presenta el máximo porcentaje en gel de 85% en el mayor tiempo de fotopolimerización (120 s). El tiempo de reacción de fotopolimerización de 120 s, permite la formación de la red polimérica, y por su alta velocidad de reacción de polimerización vitrifica rápidamente evitando que más concentración del monómero 2MAAP forme parte de la red polimérica.

Por su parte, los porcentajes obtenidos para el polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) activados térmicamente en las proporciones 1:1 y 1:2 son de 91 y 83% respectivamente. La proporción 1:1 es la concentración óptima porque, el 91 % del total de la concentración de los monómeros forman parte de la red polimérica. La temperatura en la reacción de polimerización provoca mayor movilidad de las cadenas en crecimiento, generando una red entrecruzada con mayor cantidad del monómero 2APC.

En el caso del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en las proporciones 1:1 y 1:2 térmicamente polimerizado el menor porcentaje en gel se obtiene en proporción 1:1 (38.5%) esto se debe a la menor reactividad del monómero alílico.

Tabla 4. Porcentaje en gel de los polielectrolitos

T (seg)	Fotopolimerización		Polimerización térmica			
	Poli (BMAEP-co-2MAAP)	Poli(BMAEP)	Poli (BMAEP-co-2APC)		Poli (BMAEP-co-4APC)	
	1:1		1:1	1:2	1:1	1:2
30	80	-	-	-	-	-
60	80	-	-	-	-	-
120	85	-	-	-	-	-
600	-	99.14	91	86	-	-
1800	-		-	-	38.5	94.55

2.5.6.2 Análisis termogravimétrico

Se analizaron los termogramas de los polielectrolitos con el objetivo de obtener información sobre su estabilidad térmica, y descomposición. En la Figura 33 se observan los termogramas del homopolímero poli(BMAEP), como referencia y el copolímero poli(BMAEP-co-2MAAP).

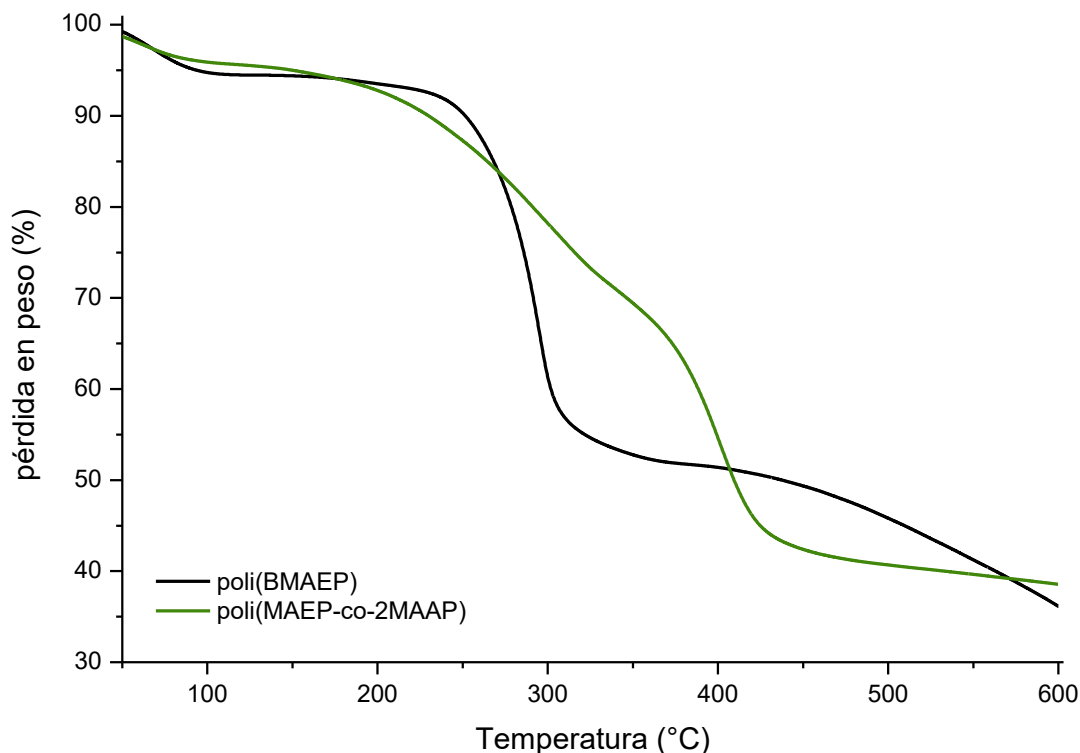


Figura 33. Termogramas del poli(BMAEP) y el copolímero poli(BMAEP-co-2MAAP).

En ambos termogramas se observa que existe una pérdida en peso del 5% a los 120°C, atribuido al agua ocluida en las redes poliméricas. El poli(BMAEP) es térmicamente estable hasta los 225 °C, posteriormente presenta una pérdida en peso que inicia en 225 °C y termina en 295 °C y que corresponde al 40% en peso, atribuido a los grupos ácido fosfónico de la unidad monomérica y finalmente a partir de los 450 °C se lleva a cabo la ruptura aleatoria de la cadena polimérica. En el caso del copolímero poli(BMAEP-co-2MAAP) tiene una estabilidad térmica menor (195 °C), debido a la reacción de copolimerización con el monómero básico 2MAAP. Está reportado que las redes poliméricas presentan mayor estabilidad térmica a mayor entrecruzamiento⁷¹. El monómero ácido BMAEP es un monómero que genera una red polimérica con alto entrecruzamiento por la presencia de los dos dobles enlaces

terminales. Al llevar a cabo la copolimerización del BMAEP con el monómero 2MAAP, la red polimérica que genera el BMAEP tendrá menor entrecruzamiento, por la reacción con el 2MAAP que solo tiene un doble enlace terminal.

En la Figura 34 se observa el termograma del homopolímero poli(BMAEP) y los copolímeros poli(BMAEP-co-2APC) Figura 34 a) y poli(BMAEP-co-4APC) Figura 34 b) en proporciones 1:1 y 1:2, respectivamente. En ambas figuras, es claro observar la disminución de la estabilidad térmica de los copolímeros y a mayor concentración inicial del monómero básico ya sea 2APC o 4APC la estabilidad térmica disminuye. La justificación de este comportamiento al igual que el anterior copolímero, se debe a la estructura química de los monómeros 2APC y 4APC. Es decir, 2APC y 4APC son monómeros con un solo doble enlace terminal de tipo alílico. En la literatura se encuentra reportado que los compuestos con un solo doble enlace alílico difícilmente forman homopolímeros, pero en presencia de comonómeros con más de un solo doble enlace son capaces de copolimerizar. Sin embargo, a pesar de formar parte de la red polimérica al no tener dos dobles enlaces cuando copolimeriza con el monómero BMAEP disminuye el entrecruzamiento. En el Anexo 1 se incluye las Figuras que muestran la primera derivada de cada termograma.

La disminución de la estabilidad térmica parecería una desventaja para los copolímeros poli(BMAEP-co-2MAAP), poli(BMAEP-co-2APC) y poli(BMAEP-co-4APC), pero la finalidad de introducir grupos básicos con los monómeros 2MAAP, 2APC y 4APC no es el incremento de la estabilidad térmica, sino el generar polianfolitos insolubles con la capacidad de adsorber colorantes ácidos y básicos. Los tres copolímeros antes mencionados son insolubles en agua y en disolventes

orgánicos por lo cual en el siguiente capítulo se reporta el estudio de la adsorción de colorantes ácidos y básicos.

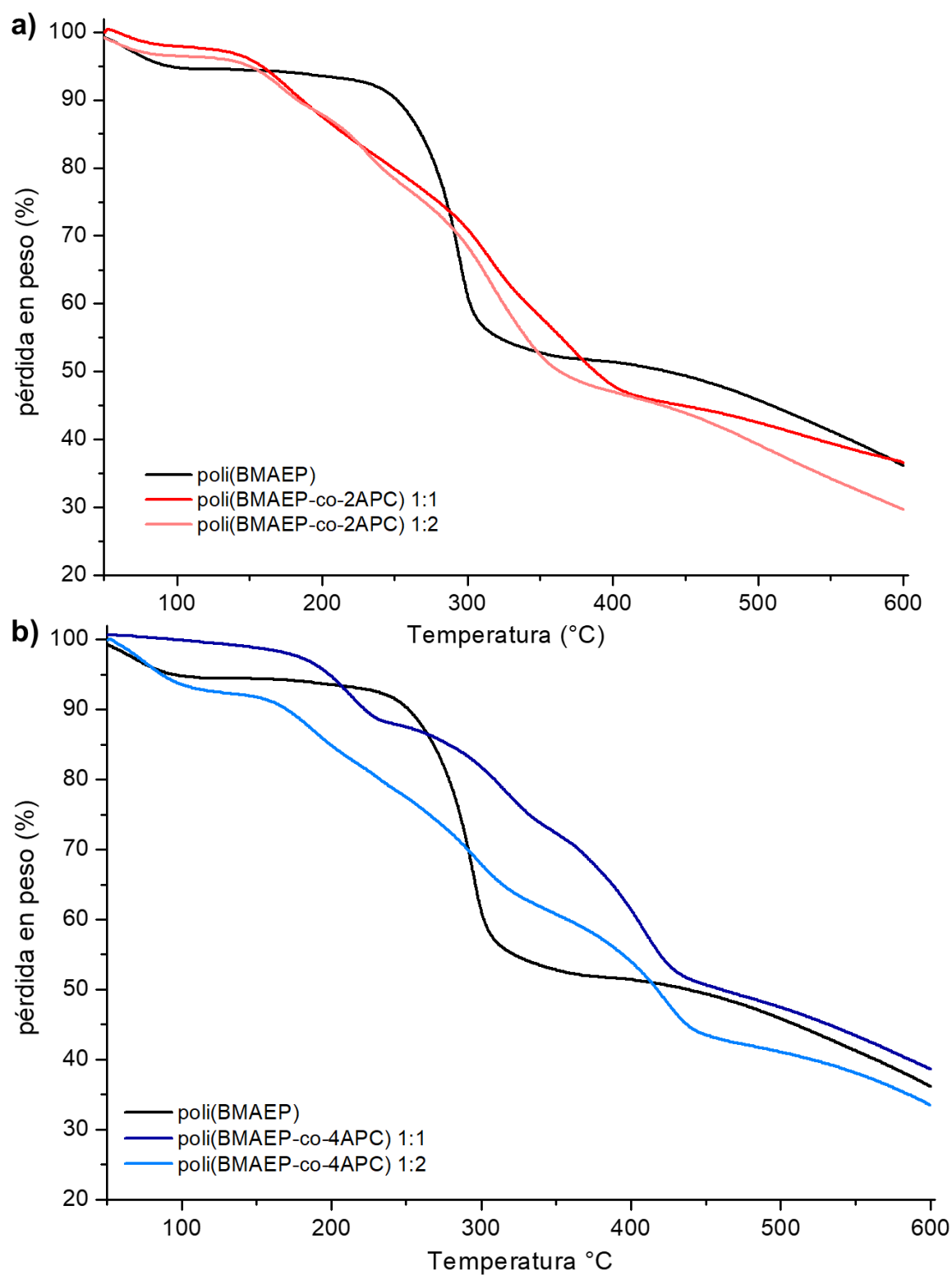


Figura 34. Termogramas del a) copolímero poli(BMAEP-co-2APC) y b) poli(BMAEP-co-4APC).

2.5.6.3 Punto de carga cero pH_{pzc}

En la Tabla 5 se muestran los valores del punto de carga cero de los polianfolitos. En el caso del homopolímero se puede observar que debido a que la unidad monomérica contiene solo grupos ácido fosfónico, la carga superficial que predomina es de tipo ácido.

Tabla 5. Punto de carga cero pH_{pzc} de los polianfolitos.

Adsorbente	Poli (BMAEP)	poli(BMAEP-co-2MAAP)	poli(BMAEP-co-2APC)		poli(BMAEP-co-4APC)	
<i>Proporción</i>	-	1:1	1:1	1:2	1:1	1:2
<i>pH_{pzc}</i>	2.09	3.14	4.58	2.35	3.61	6.81

El valor de pH_{PZC} del copolímero de tipo metacrílico poli(BMAEP-co-2MAAP) es de 3.14, tiende a ser de carácter ácido, esto se atribuye a que en su estructura hay menor cantidad de unidades monoméricas de tipo básico. Esto lo corrobora el estudio sol-gel donde se reportó 85% en gel y el sol es monómero 2MAAP que no copolimerizó, predominando en la unidad constitucional repetitiva el monómero ácido BMAEP. En el caso de los copolímeros de tipo alílico poli(BMAEP-co-2APC) en proporciones 1:1 y 1:2 se observa que al incrementar la concentración inicial del monómero 2APC disminuye el carácter básico debido a la menor reactividad del monómero 2APC, por lo que la red polimérica presenta mayor carácter ácido debido a que predominan los grupos ácido fosfónico en la red polimérica. Lo anterior corresponde con el valor obtenido en la caracterización por sol-gel y se atribuye a la vitrificación del polielectrolito durante la reacción de polimerización. Por su parte, el polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporción 1:1 y 1:2 presenta valores de pH_{pzc} de 3.61 y 6.81 respectivamente. Estos valores se atribuyen a que en la proporción 1:1 predominan los grupos ácido fosfónico del monómero BMAEP) y en la proporción 1:2 por la concentración inicial del monómero 4APC predomina en la red polimérica, confiriéndole el carácter básico.

2.5.7 Caracterización del polianfolito obtenido por modificación química de la polietilenimina con 2-formilbencensulfonato de sodio (PEI-1).

En la Figura 35 se observan los espectros FT-IR de la polietilenimina (PEI) y del polielectrolito PEI-1. Como evidencia de la obtención del polielectrolito PEI-1 se observa la presencia de una banda de absorción en 1636 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración $\nu\text{C}=\text{N}$ de la imina obtenida. Otra evidencia es la presencia de la banda de absorción en 3438 cm^{-1} debida al modo de vibración de elongación del enlace $\nu\text{O}-\text{H}$ del grupo ácido sulfónico, así como las bandas de absorción debidas a la vibración del enlace $\nu\text{S}=\text{O}$ en 1170 cm^{-1} y la banda correspondiente a la elongación del enlace $\nu\text{S}-\text{O}$ en 1021 cm^{-1} .

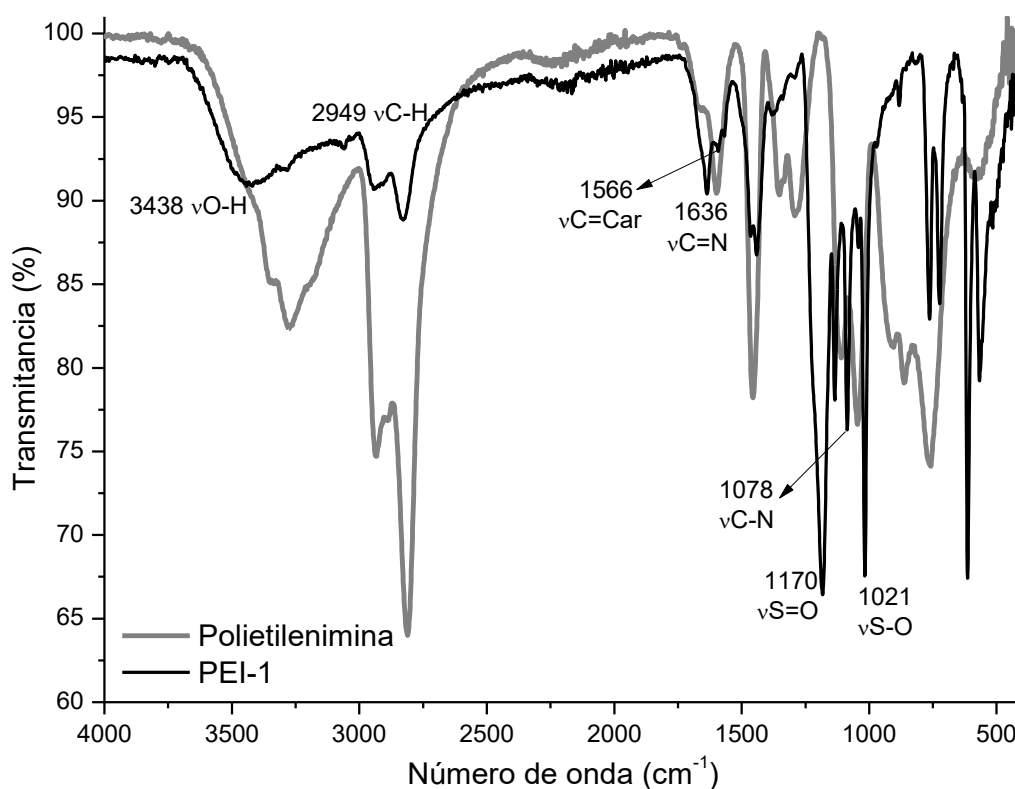


Figura 35. Espectro FT-IR de la PEI y del polielectrolito PEI-1.

En la Figura 36 se muestra el espectro de RMN^{-1}H del compuesto PEI-1. En el cual se pueden identificar las señales que corresponden a los protones del anillo aromático y a los protones del metileno de la polietilenimina. En el rango de 7.3 a 8.0 ppm se observan las señales correspondientes a los protones H1 y H2 del anillo aromático. En el rango de 2.0 a 3.2 ppm se observa una señal ancha que integra

para los protones H3, H4, H5, H6 y H7 que corresponden a los protones del grupo metileno.

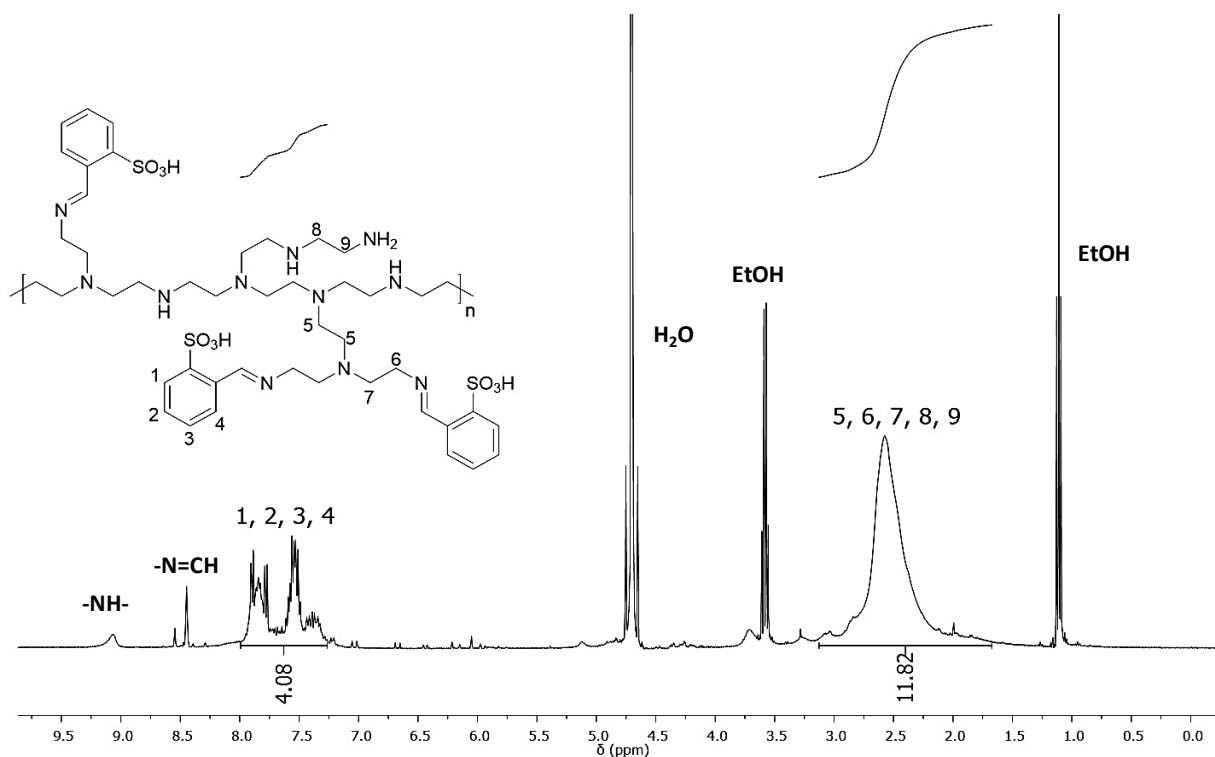


Figura 36. Espectro de RMN-¹H a 400 MHz del polielectrolito PEI-1 en D₂O

2.5.8 Caracterización del polianfolito obtenido por modificación química de la polietilenimina con 4-formilbencen-1,3-disulfonato de sodio (PEI-2)

La Figura 37 muestra los espectros FT-IR de la PEI y del polianfolito sintetizado PEI-2). Una evidencia de la obtención del polielectrolito PEI-2 es la presencia de una banda de absorción en 1678 cm⁻¹ que corresponde al modo de vibración ν C=N de la imina obtenida. Otra evidencia es la presencia de la banda de absorción en 3396 cm⁻¹ debida al modo de vibración de elongación del enlace ν O-H del grupo ácido sulfónico, así como también, se observan las bandas de absorción debidas a la vibración del enlace ν S=O en 1191 cm⁻¹ y la banda correspondiente a la elongación del enlace ν S-O en 1021 cm⁻¹.

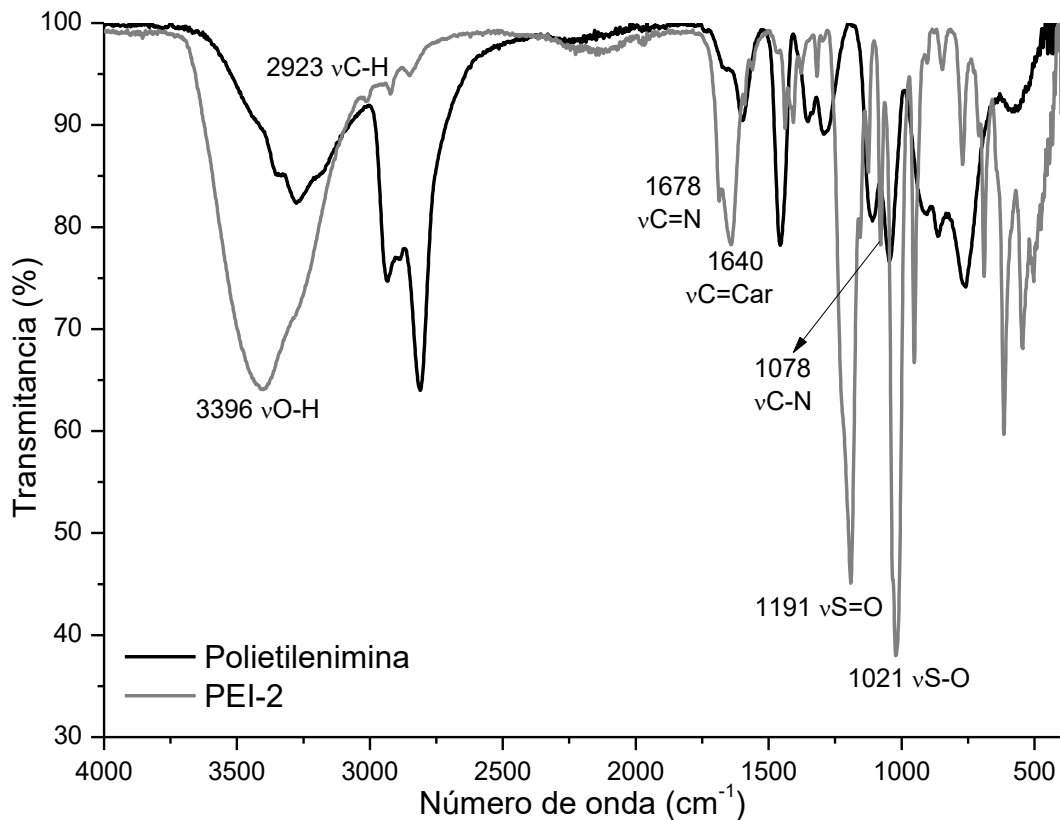


Figura 37. Espectro FT-IR de la PEI y el polielectrolito PEI-2

La estructura del polielectrolito PEI-2 se elucidó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H). En el espectro de RMN- ^1H del PEI-2 (Figura 38) se identificaron las señales de los protones del anillo aromático y los protones de los metilenos de la polietilenimina, demostrando la modificación química de PEI. En el intervalo de 7.6 a 8.6 ppm se observa una señal múltiple que integra para los tres protones H1, H2 y H3 asignada a los protones del anillo aromático. En el rango de 2.0 a 3.0 ppm se observa una señal ancha que integra para los protones H4, H5, H6, H7 y H8 del grupo metileno.

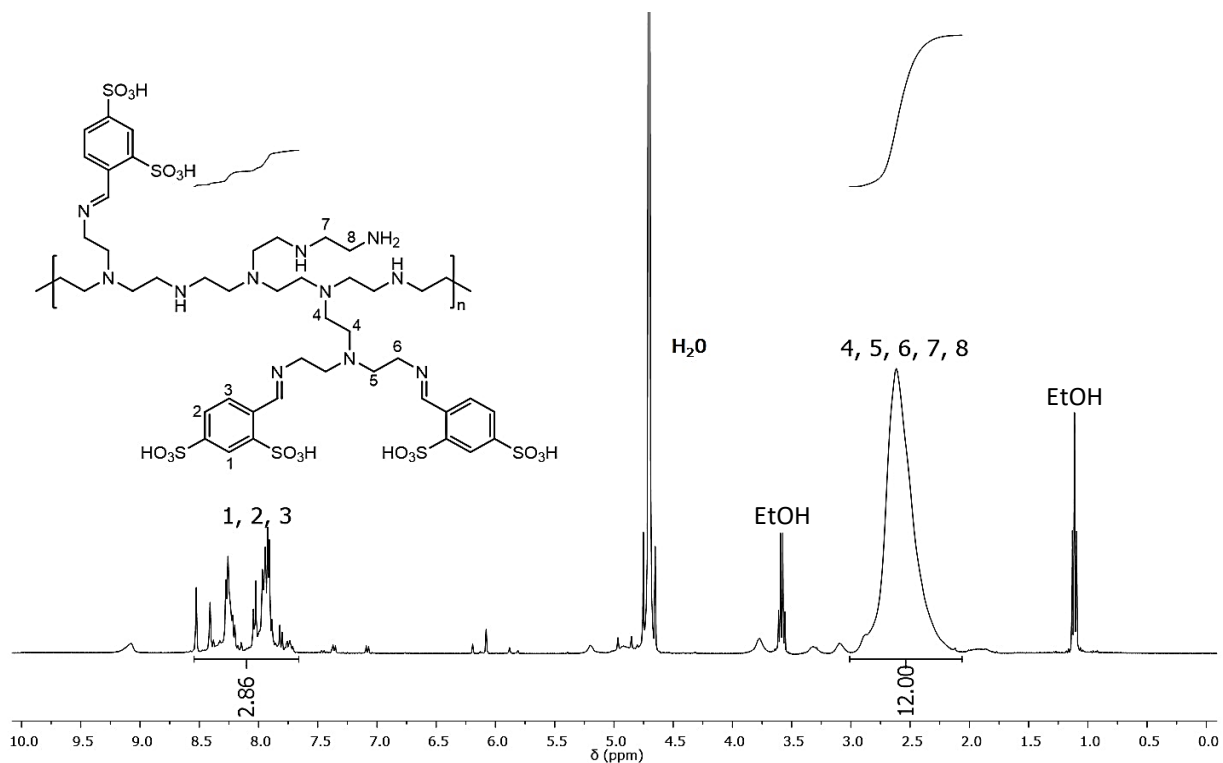


Figura 38. Espectro de RMN-1H a 400 MHz del polielectrolito PEI-2 en D₂O.

En la Tabla 6 se muestran los porcentajes en gel, densidad aparente y el punto de carga cero (pH_{pzc}) de los polianfolitos PEI-1 y PEI-2. Se observa que, después de 24 h de la extracción con agua, el porcentaje en gel del polielectrolito es de 92.5 % y 94.5 %, respectivamente. Los polielectrolitos obtenidos muestran una densidad aparente de 0.5043 y 0.5837 g/cm³ respectivamente. El mayor valor de densidad del polielectrolito PEI-2, se atribuye a la presencia de los dos grupos ácido sulfónico en el precursor. Finalmente, los resultados obtenidos del punto de carga cero muestran que los polielectrolitos tienen carácter básico debido a que predominan los grupos amina primaria, secundaria y terciaria en su estructura. Sin embargo, la cantidad de los grupos ácido sulfónico en los polianfolitos permiten llevar a cabo la adsorción de los colorantes de tipo básico.

Tabla 6. Porcentaje en gel de los polianfolitos PEI-1 y PEI-2

Polianfolito	% gel	$\rho_{aparente}$ ₃ (g/cm³)	pH_{pzc}
PEI-1	92.5	0.5043	9.48
PEI-2	94.5	0.5837	9.73

La Figura 39 muestra los termogramas de los polielectrolitos PEI-1 y PEI-2 y la materia prima PEI. Los tres polímeros tienen una pérdida constante en peso hasta los 100 °C debido a la pérdida de H₂O ocluida. Los polímeros PEI-1 y PEI-2 son estables hasta la temperatura de 280 °C y 310 °C, respectivamente. La PEI es el polímero con mayor cantidad de H₂O debido a que en su estructura solo tiene aminas primarias, secundarias y terciarias, las cuales son higroscópicas. La primera pérdida en peso en la PEI del 20%, es atribuida a la ruptura de ramificaciones alquílicas. Posteriormente, a 380 °C se observa una segunda pérdida del 50% de la masa inicial, y corresponde a la ruptura aleatoria de la cadena polimérica. En el caso de los polímeros PEI-1 y PEI-2 presentan las mismas pérdidas que la PEI, sin embargo, el porcentaje de carbón residual a 600 °C es de 35% para PEI-1 y 27% para PEI-2, en ambos casos mayores a la PEI, debido a la presencia de los grupos ácido sulfónico.

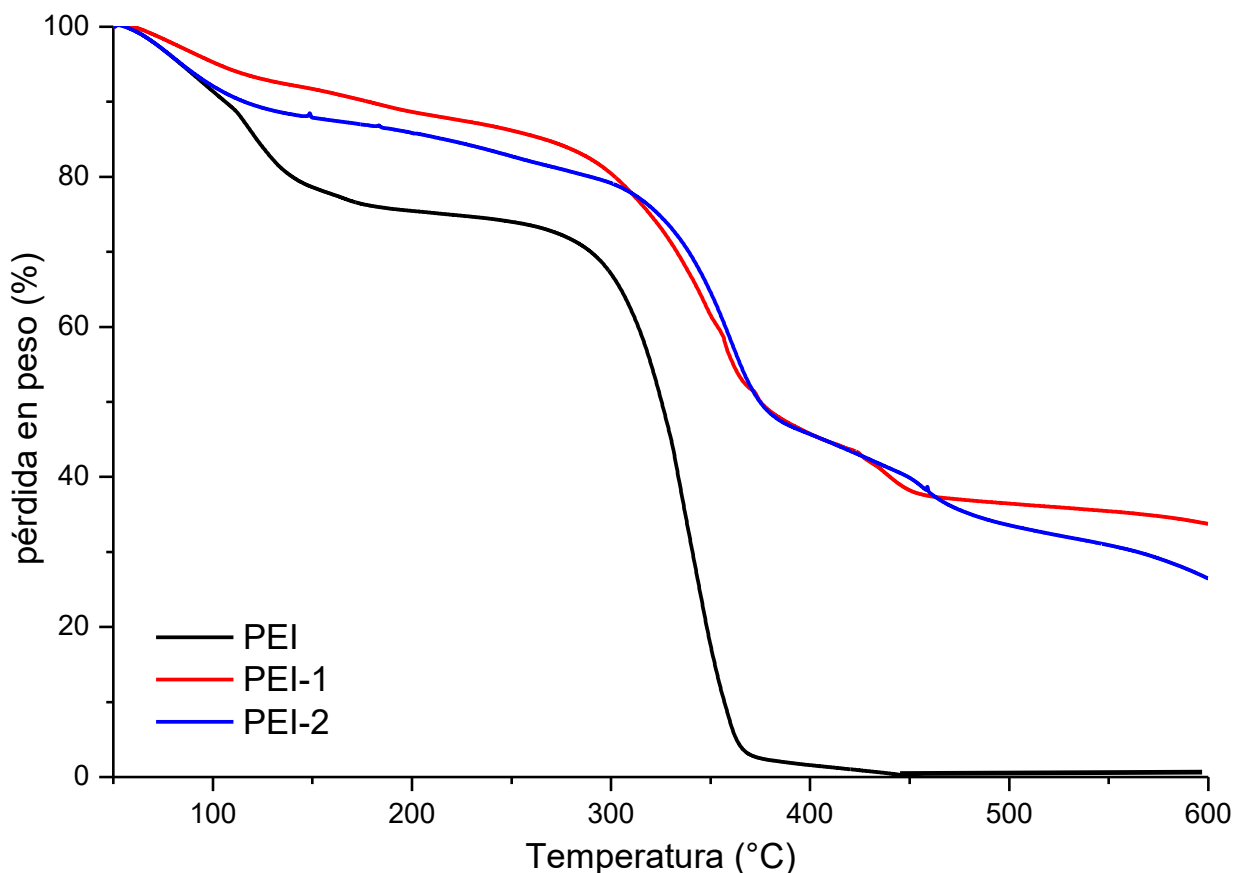


Figura 39. Termogramas de PEI, PEI-1 y PEI-2.

2.5.9 Caracterización del macroelectrolito con grupos piridino.

De la reacción del compuesto M1 con 4-aminopiridina se obtuvo un nuevo macroelectrolito con grupos piridino. En el espectro FT-IR (Figura 40a) del macroelectrolito se observan las bandas correspondientes a la vibración $\nu_{P=N}$ en 1204, 1173 y 1142 cm^{-1} , así como también se observa la banda de absorción en 1622 cm^{-1} atribuida a la vibración $\nu_{C=N}$ del grupo imino. La modificación de grupos aldehído a imina no fue completa en ambos polielectrolitos ya que la banda en 1693 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace $\nu_{C=O}$ del grupo aldehído no desaparece completamente. La obtención de los macroelectrolitos parcialmente modificados se confirmó por RMN- ^1H . El espectro de RMN- ^1H (Figura 40b) mostró señales en 9.89 y 8.38 ppm asignadas a los protones de los grupos aldehído e imino respectivamente. El porcentaje de modificación fue del 66.7 %.

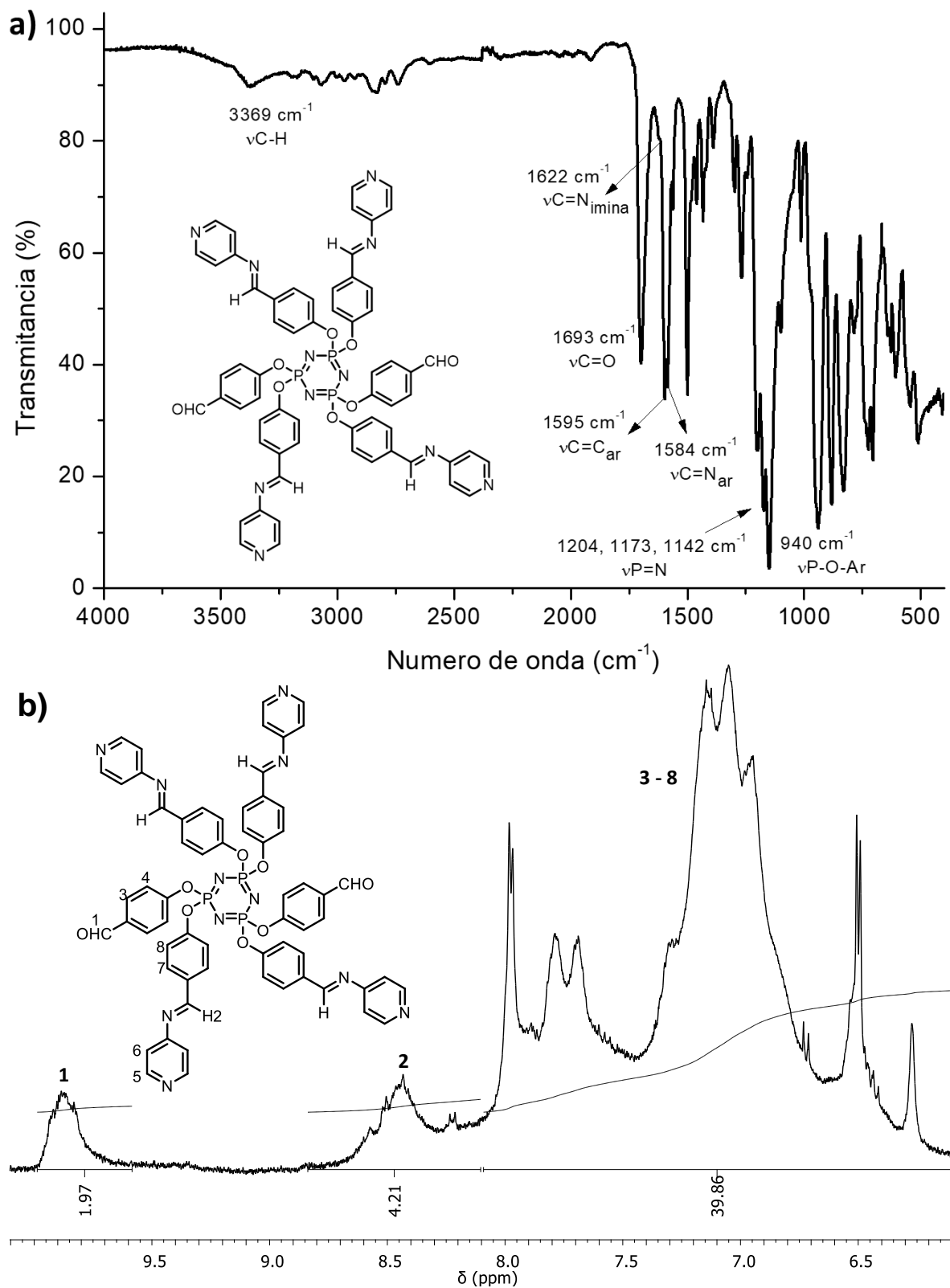


Figura 40. a) Espectro FT-IR y b) Espectro de RMN- ^1H del macroelectrolito con grupos básicos.

2.6 Conclusiones

- Se obtuvieron los monómeros 2MAAP, 2APC y 4APC espectroscópicamente puros. Con la técnica de DSC se determinó que la pureza es superior a 93% y la entalpía de fusión se ve influenciada por la posición del átomo de nitrógeno en el anillo aromático debido a interacciones moleculares.
- Mediante polimerización térmica se obtuvo el homopolímero poli(BMAEP) y los copolímeros poli(BMAEP-co-2APC) y poli(BMAEP-co-4APC) en proporciones 1:1 y 1:2, ambos copolímeros presentan porcentajes en gel en un rango de 86 a 94.55 %. La carga superficial de todos los polielectrolitos es de carácter ácido.
- El copolímero poli(BMAEP-co-2MAAP) se obtuvo mediante una reacción de fotopolimerización, el máximo porcentaje en gel se obtuvo a los 120 s de reacción, y de acuerdo al pH_{pzc} la superficie del polielectrolito es de carácter ácido, sin embargo, también será capaz de interactuar con colorantes de tipo ácido debido a la presencia de grupos básicos del heterociclo.
- Se obtuvieron los polielectrolitos de tipo polianfolito PEI-1 y PEI-2 por modificación química de la PEI a través de reacciones de condensación entre la polietilenimina y el 2-formilbencensulfonato de sodio y 4-formilbencen-1,3-disulfonato de sodio, respectivamente. Debido a que los polielectrolitos son insolubles en agua, ambos se aplicarán en procesos de adsorción de colorantes textiles en soluciones acuosas.
- Se sintetizó un nuevo macroelectrolito con grupos básicos de tipo piridino. El porcentaje de modificación química calculado a partir de RMN- ^1H es de 66.7%. Por su solubilidad, el macroelectrolito se usará en la síntesis de nanopartículas de Au y Ag.

CAPÍTULO 3

a) Remoción de colorantes textiles utilizando polianfolitos sintetizados a partir de monómeros de aminopiridina

3.1 Antecedentes

La industria textil utiliza colorantes en sus procesos de teñido, generando una cantidad considerable de aguas residuales que son vertidas a los cuerpos de agua y representan un grave problema ambiental. El carbón activado (CA) ha sido el material adsorbente más utilizado en la eliminación de colorantes mediante el proceso de adsorción, sin embargo, en la actualidad se evalúa los materiales poliméricos como una buena alternativa en la remoción de contaminantes como los colorantes textiles, debido a la amplia gama de funcionalidades químicas que poseen y la facilidad con la que pueden regenerarse, de tal forma que los polielectrolitos constituyen una buena alternativa como materiales adsorbentes útiles en la eliminación de colorantes textiles. Algunos de los polielectrolitos reportados se observan en la Figura 41 y por su capacidad de intercambio iónico pueden remover colorantes de tipo aniónico y catiónico^{70,72,73}.

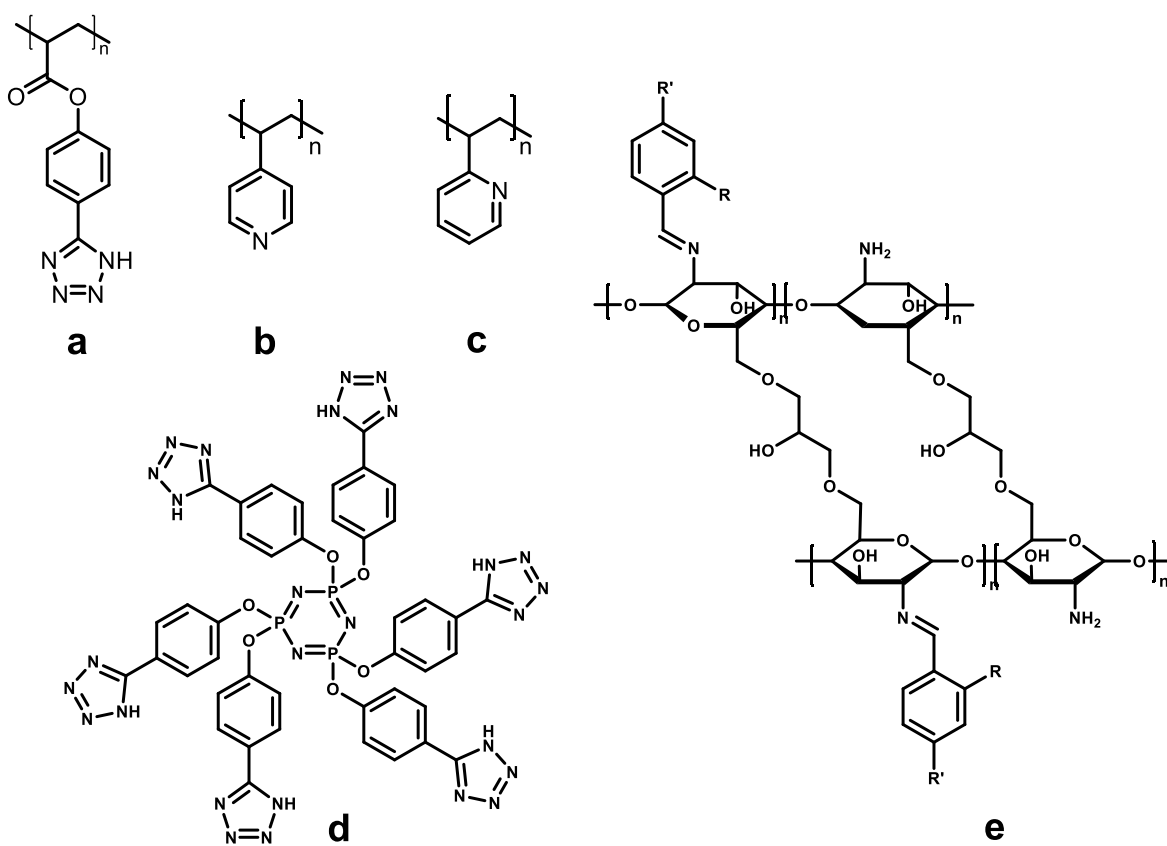


Figura 41. Polielectrolitos utilizados como materiales adsorbentes.

En este capítulo se aborda la aplicación de polímeros tipo anfolito entrecruzados con grupos fosfónicos e iminopiridina para su aplicación en la remoción de colorantes básicos y ácidos.

3.2 Adsorción de colorantes en soluciones ideales

La adsorción de colorantes en soluciones acuosas con el polielectrolito poli(BMAEP) y los polianfolitos poli(BMAEP-co-2MAAP), poli(BMAEP-co-2APC) y poli(BMAEP-co-4APC) se estudió con siete colorantes textiles. Los colorantes estudiados de tipo básico fueron azul de metileno (azul básico 9, BB9), cristal violeta (violeta básico 3, BV3), café bismark (café básico 1, BB1) y verde malaquita (verde básico 4, BG4) que contienen grupos amino en su estructura y por lo tanto poseen carácter catiónico (Figura 42). También se analizaron los colorantes de tipo ácido: índigo carmín (azul ácido 74, AB74), turquesa directo 86 (DT86) y fluoresceína (AY73) (Figura 43). Los nombres comunes y del colour index de los colorantes, las ecuaciones de las curvas de calibración y otros datos relevantes se presentan en la tabla 7.

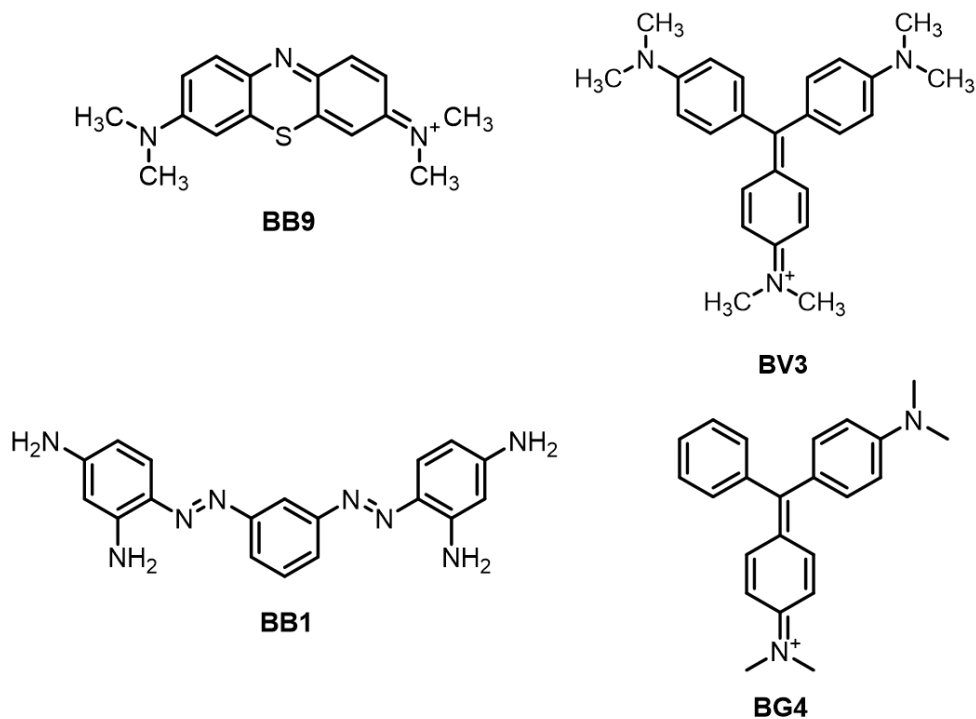


Figura 42. Estructura de colorantes catiónicos.

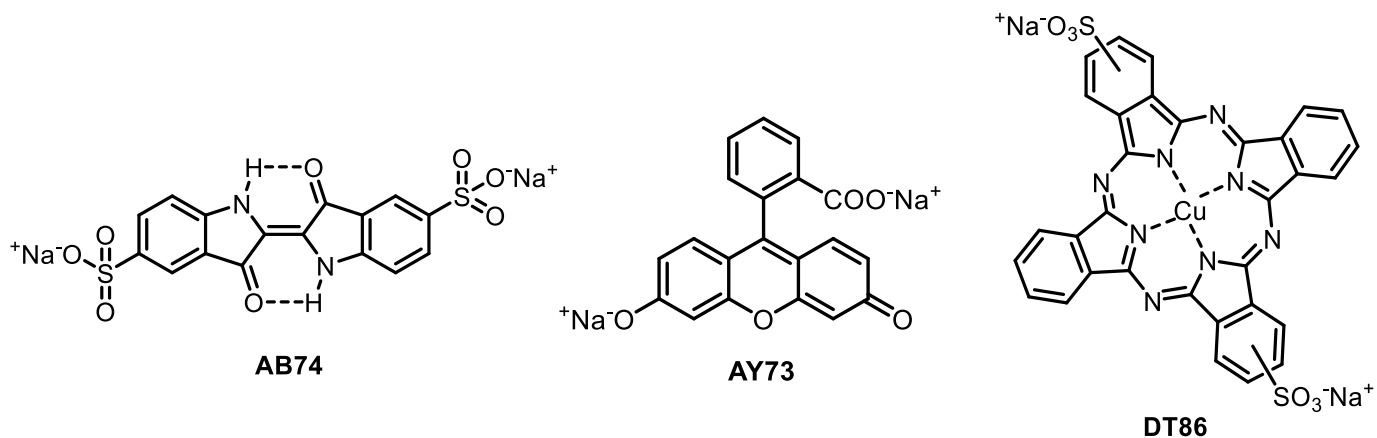


Figura 43. Estructura de colorantes aniónicos.

Tabla 7. Características y curvas de calibración de colorantes.

Colorante	Colour index (C.I.)	Clave	Peso molecular (g/mol)	Carácter	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Curva de calibración Conc. (mg/L)	R^2
Azul de metileno	Azul básico 9 52015	BB9	319.85	catiónico	665	$C = \frac{Abs}{0.2741}$	0.9926
Cristal violeta	Violeta básico 3 42555	BV3	407.99	catiónico	590	$C = \frac{Abs}{0.2885}$	0.9945
Café Bismark	Café básico 1 21000	BB1	419.31	catiónico	468	$C = \frac{Abs}{0.0578}$	0.9908
Verde malaquita	Verde básico 4 11295	BG4	346	catiónico	615	$C = \frac{Abs}{0.2221}$	0.997
Índigo carmín	Azul básico 74 21010	AB74	466.35	aniónico	468	$C = \frac{Abs}{0.0146}$	0.9829
Turquesa sirius	Turquesa directo 86 74180	DT86	872.38	aniónico	624	$C = \frac{Abs}{0.0241}$	0.9955
Fluoresceína	Amarillo ácido 73	AY73	346	aniónico	615	$C = \frac{Abs}{0.1678}$	0.9857

La cuantificación de los colorantes presentes en soluciones acuosas se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis. Para ello se construyeron curvas de calibración de cada uno de los colorantes preparando soluciones con concentración en el rango de 200-2000 mg dm⁻³. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro HACH DR2400 y la longitud de onda de máxima absorbancia (λ_{\max}) fue empleada como longitud de onda de detección. El estudio de la adsorción de los colorantes se realizó a partir de soluciones acuosas con concentración en el rango de 200-2000 mg dm⁻³ y utilizando una cantidad de adsorbente de 5 g dm⁻³. Las muestras se colocaron en un agitador orbital Shaker modelo KJ-201BD durante 6 h a temperatura ambiente y posteriormente permanecieron estáticas a 303 K durante 42 h. Para la cuantificación se tomaron alícuotas de la solución a diferentes tiempos de adsorción, las cuales fueron analizadas por espectrofotometría UV-Vis. La cantidad adsorbida se calculó mediante la Ecuación 3:

$$a = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (3)$$

donde **a** es la cantidad adsorbida en mg g⁻¹, **V** es el volumen de solución en dm⁻³, **C_i** es la concentración inicial en mg dm⁻³, **C_t** es la concentración en el tiempo **t** en mg dm⁻³ y **m** es la masa del adsorbente en g. Los datos obtenidos serán interpretados mediante las expresiones lineales de las ecuaciones cinéticas de los modelos de pseudo primer orden (Ecuación 4) y pseudo segundo orden (Ecuación 5).

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{t}{a_e} \quad (5)$$

Donde **a_e** representa la cantidad adsorbida de colorante en el equilibrio (mg g⁻¹), **a_t** es la cantidad adsorbida de colorante en el tiempo **t** (mg g⁻¹), **t** es el tiempo de adsorción (h), **k₁** es la constante de velocidad de pseudo primer orden (h⁻¹) y **k₂** es la constante de velocidad de segundo orden (g mg⁻¹h⁻¹).

La interacción establecida entre los polielectrolitos y los colorantes seleccionados se estudió mediante la construcción de isothermas de adsorción. Se prepararon soluciones acuosas de los colorantes BB9, BV3, BB1, BG4, AB74, AY73 y DT86, con una concentración en el rango de 200-2000 mg dm⁻³. Las soluciones

de colorantes se trataron mediante adsorción empleando una cantidad de adsorbente de 5 g dm^{-3} . Las muestras estuvieron en contacto con los polielectrolitos, con agitación constante durante 8 h a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras permanecieron estáticas a 303 K durante 40 h hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Al término del tratamiento por adsorción la concentración de colorante presente en la solución se cuantificó por espectrofotometría UV-Vis. La cantidad adsorbida se calculó con la Ecuación 2 y los datos obtenidos se trataron con la ecuación del modelo de Langmuir (Ecuación 6):

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m} \quad (6)$$

Donde a_m es la capacidad de la monocapa y K_L es la constante de Langmuir. Mediante la ecuación 7 se calculó el parámetro de equilibrio (R_L) el cual indica la naturaleza favorable ($0 < R_L < 1$) o no favorable ($R_L > 1$) de la adsorción.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (7)$$

Finalmente, el porcentaje de adsorción de colorantes textiles se determinó a partir de soluciones acuosas con una concentración inicial de 300 mg dm^{-3} . Las soluciones se trataron de acuerdo al procedimiento antes descrito y el porcentaje de adsorción se calculó mediante la ecuación (8):

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

Donde C_i es la concentración inicial y C_{eq} es la concentración de equilibrio.

3.3 Aplicación de los polielectrolitos como adsorbentes de colorantes textiles

El análisis cuantitativo del proceso de adsorción de los polielectrolitos con grupos ácido fosfónico y amino con los colorantes básicos y ácidos se realizó a través de los parámetros: porcentaje, estudio cinético (Ecuación 3, 4 y 5) y la construcción de isothermas de adsorción. Los colorantes seleccionados fueron de carácter ácido y básico, debido a que los polielectrolitos son de tipo anfótero.

3.4 Discusión de resultados

3.4.1 Adsorción estática de colorantes

La Figura 44 muestra los porcentajes de adsorción obtenidos con el polielectrolito poli(BMAEP) en las soluciones ideales con concentraciones iniciales de 300 ppm. En la gráfica se puede observar que el poli(BMAEP) presenta buenas capacidades adsorptivas de colorantes de tipo básico debido a la presencia de los grupos ácido fosfónico, los cuales permiten la interacción con colorantes de tipo catiónico mediante interacciones electrostáticas y de intercambio iónico, alcanzando porcentajes de remoción hasta de 100%. Sin embargo, en el caso del colorante de tipo ácido AY73 presenta un porcentaje de remoción del 100%, a pesar de que en su estructura tiene el grupo ácido carboxílico (ácido débil). Esto se puede explicar porque la adsorción se lleva a cabo por interacciones dipolo-dipolo, que en este caso pueden ser de tipo puente de hidrógeno, entre los hidroxilos del adsorbente con los átomos de oxígeno del heterociclo en el colorante. Caso contrario, los colorantes DT86 y AB74 contienen grupos ácido sulfónico (ácido fuerte) que generan una fuerte repulsión con los grupos ácido fosfónico del adsorbente, poli(BMAEP), y que además disminuye la formación de otro tipo de interacciones y por lo tanto la adsorción es mucho menor.

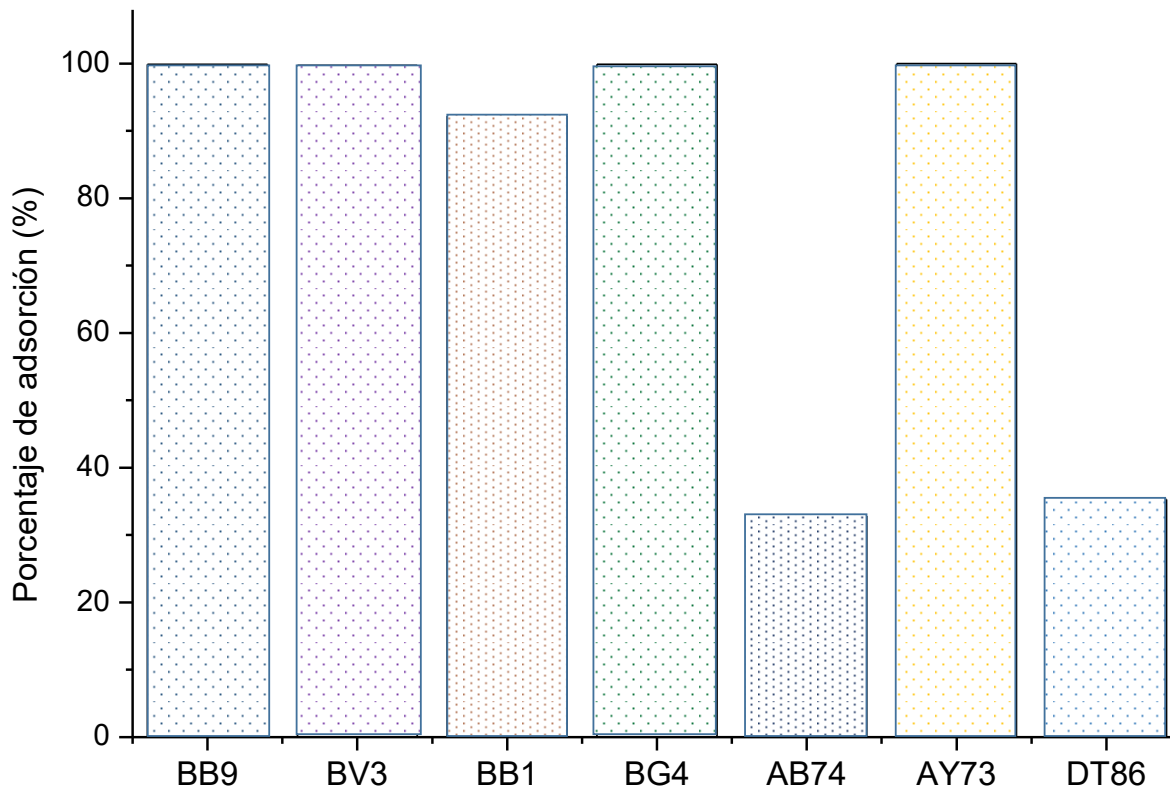


Figura 44. Porcentajes de adsorción de las soluciones de colorantes textiles con concentración inicial de 500 mg dm^{-3} , con el polielectrolito poli(BMAEP).

La Figura 45 muestra los porcentajes de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-2MAAP) con las soluciones ideales, con una concentración inicial de 300 ppm. En la gráfica se puede observar que el polianfolito presenta buenas capacidades adsorptivas de colorantes aniónicos y catiónicos debido a la presencia de los grupos ácidos y básicos en su estructura que permiten que se lleve a cabo la adsorción mediante interacciones electrostáticas. El porcentaje de remoción de los colorantes básicos está en un rango de 67 a 96 %, mientras que para los colorantes de tipo ácido es desde 75 % hasta 99%. Lo anterior concuerda con el valor de punto de carga cero, $\text{pH}_{\text{pzc}}=3.14$, el carácter ácido de la superficie permite la interacción con los colorantes de tipo básico.

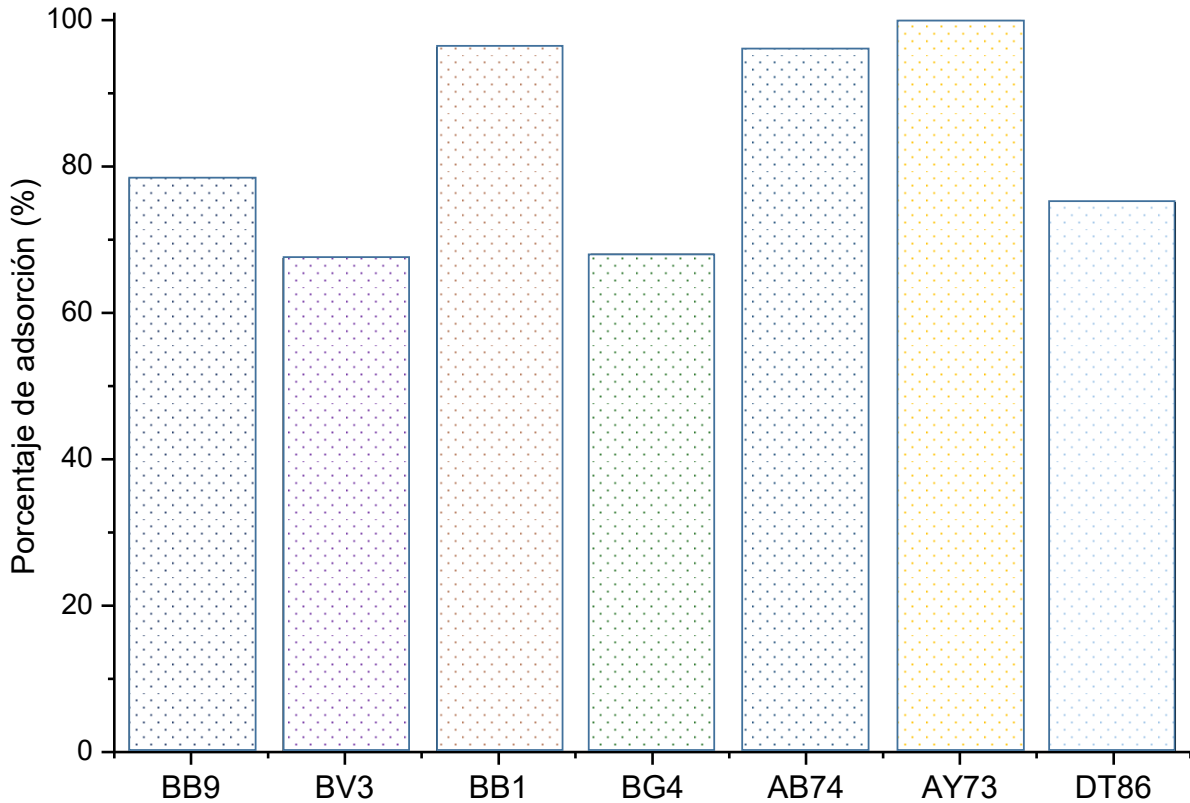


Figura 45. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm^3 , con el polianfolito poli(MAEP-co-2MAAP).

En la Figura 46 se observan los porcentajes de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en las proporciones 1:1 y 1:2. Ambos presentan buenas capacidades adsorptivas de colorantes aniónicos y catiónicos debido a la presencia de los grupos ácidos y básicos en su estructura, permitiendo la interacción del polielectrolito con los colorantes mediante intercambio iónico. El porcentaje de remoción de los colorantes básicos en ambos casos es muy cercano al 100%, indicando que el polianfolito posee mayor carácter ácido. La remoción de los colorantes ácidos está en un rango de 40 a 100%.

Los porcentajes de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:1 con las soluciones ideales de 300 ppm de colorante se observan en la Figura 46a. En la gráfica se puede observar que el polianfolito presenta excelentes capacidades adsorptivas para ambos tipos de colorantes. El punto de carga cero ($\text{pH}_{\text{pzc}}=4.58$) corrobora porqué interactúa en mayor porcentaje con los colorantes de tipo básico removiendo todos ellos al 100%. De la misma forma

remueve los colorantes ácidos, excepto el DT86, lo cual puede atribuirse al impedimento estérico que provoca su tamaño.

El porcentaje de remoción del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:2 se observa en la Figura 46b. El comportamiento del polielectrolito es similar al observado en la proporción 1:1. La afinidad que muestra con los colorantes de tipo básico corresponde a su carga superficial $\text{pH}_{\text{pzc}}=2.35$, sin embargo, el porcentaje de remoción del colorante AB74 disminuye debido a la disminución de los grupos iónicos de tipo básico disponibles en el polielectrolito.

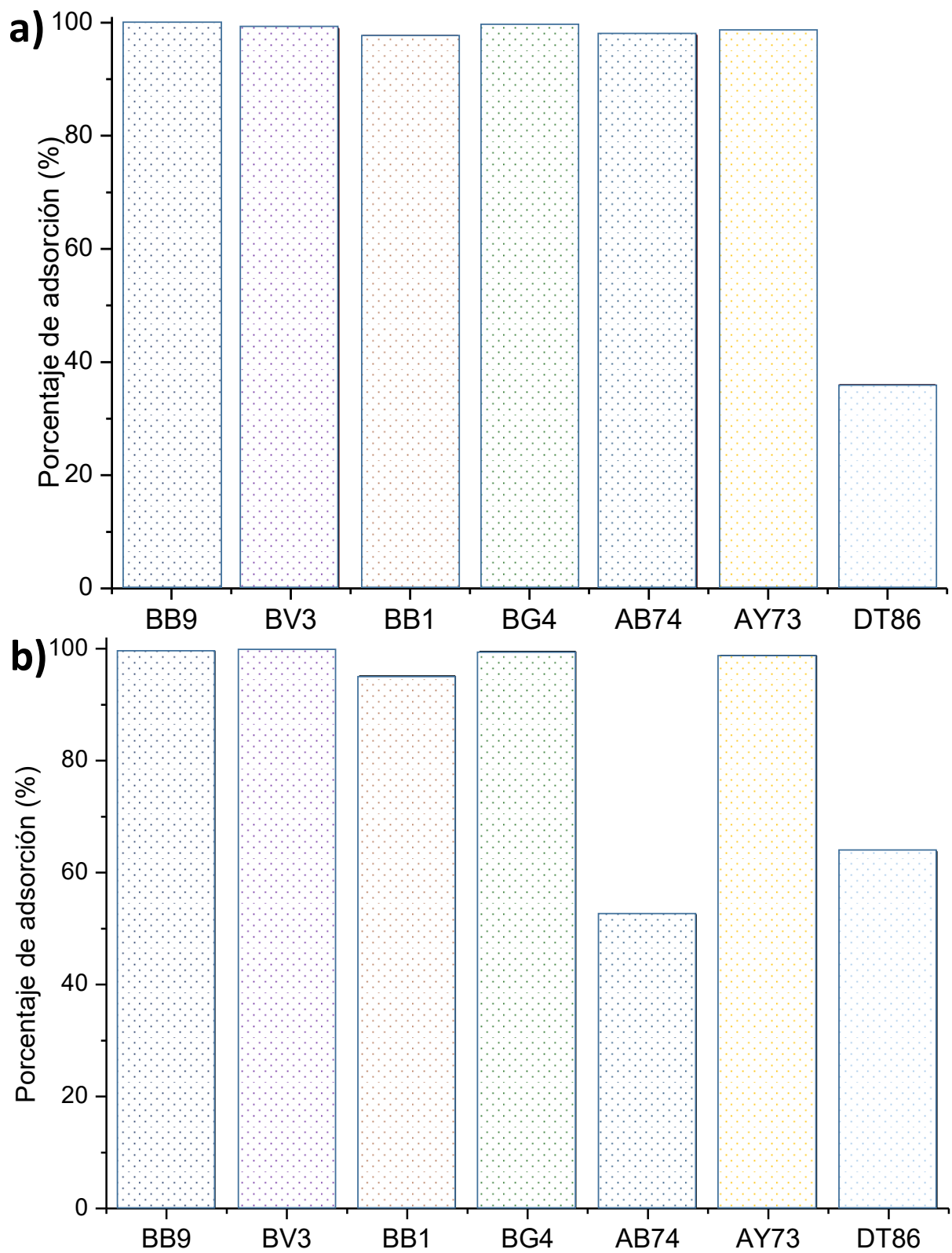


Figura 46. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm^3 , con el polianfolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción a) 1:1 y b) 1:2.

La Figura 47 muestra los porcentajes de adsorción obtenidos con el polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporciones 1:1 (Figura 47a) y 1:2 (Figura 47b) sobre las soluciones ideales con concentraciones iniciales de 300 ppm. Las gráficas muestran que el polianfolito presenta afinidad hacia colorantes de tipo básico en ambas proporciones, debido a la presencia de los grupos ácidos fosfónico, los cuales permiten la interacción con colorantes de tipo catiónico mediante interacciones electrostáticas alcanzando porcentajes de hasta 100% de remoción. El punto de carga cero del polielectrolito en proporción 1:2 es de $pH_{pzc}=6.81$ provocando la disminución del porcentaje de adsorción del colorante básico BB1.

Por su parte, las capacidades de adsorción de los colorantes aniónicos sobre el polielectrolito en proporción 1:1 es mayor para el colorante AY73 atribuido a lo débil del ácido carboxílico. En el caso de los colorantes AB74 y DT86 alcanzan un porcentaje de remoción de 61.6 y 26.9%, respectivamente atribuido a la repulsión entre los grupos ácidos de los colorantes y el polielectrolito. En las gráficas del porcentaje de adsorción del polielectrolito en proporción 1:2 se observa un aumento en el porcentaje de adsorción de los colorantes básicos AB74 y DT86, siendo de 62.9 y 67.6% y una disminución para el colorante AY73 adsorbiendo 64.4%. Esto puede atribuirse al incremento en la concentración del monómero básico en la red polimérica y en consecuencia incremento de los grupos iónicos de tipo básico.

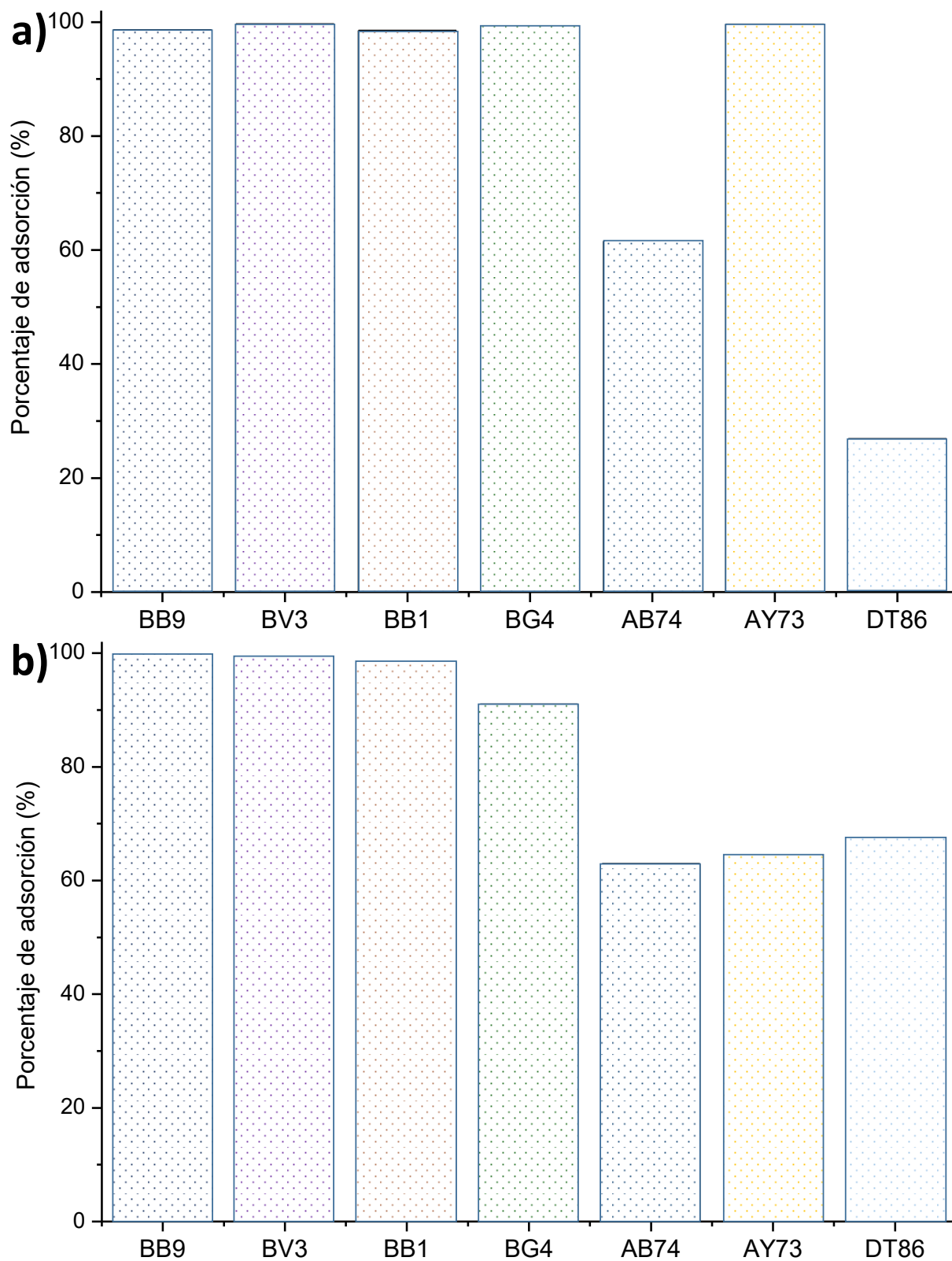


Figura 47. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm^3 , con el polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporción a) 1:1 y b) 1:2.

3.4.2 Cinética de adsorción

Con el objetivo de determinar el tiempo óptimo para el proceso de adsorción de colorantes, se realizó un estudio cinético de la adsorción de los colorantes azul de metileno (azul básico 9, BB9), cristal violeta (violeta básico 3, BV3), café bismark (café básico 1, BB1), verde malaquita (verde básico 4, BG4), índigo carmín (azul ácido 74, AB74), fluoresceína (amarillo ácido 73, AY73), y turquesa sirius (turquesa directo 86, DT86). Los datos obtenidos fueron tratados de acuerdo a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. En todos los casos, los datos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden ($R^2 > 0.9900$), mostrando que la adsorción de los colorantes utilizados está controlada por el proceso de difusión^{74,75}.

En la Figura 48 se observan los gráficos de t/a_t , para los sistemas poli(BMAEP), poli(BMAEP-co-2MAAP), poli(BMAEP-co-2APC) 1:1, poli(BMAEP-co-2APC) 1:2, poli(BMAEP-co-4APC) 1:1 y poli(BMAEP-co-4APC) 1:2. como función de t , donde los puntos representan los datos experimentales y la línea continua corresponde a la línea de tendencia obtenida por regresión lineal. El proceso de adsorción por difusión generalmente sigue los pasos: existe transferencia de las moléculas en la solución hacia la superficie del adsorbente, una vez que las moléculas alcanzan la superficie del adsorbente, estas se mueven hacia el interior de los espacios intersticiales del adsorbente, lo que puede estar influenciado por la estructura del material o su carga superficial, finalmente las moléculas se adhieren a los sitios activos del adsorbente debido a las fuerzas de atracción intermoleculares o interacciones electrostáticas⁷⁶.

La cinética se ajusta mejor al modelo de pseudo segundo orden. La Tabla 8 muestra los valores de la constante de velocidad de pseudo segundo orden (K_2) y la cantidad adsorbida en el equilibrio (a_e) de los sistemas estudiados. El modelo de pseudo segundo orden asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del adsorbente. Solo el colorante DT86 no se ajusta cuando se adsorbe sobre el polianfolito de tipo metacrílico poli(BMAEP-co-2MAAP), esto puede deberse al impedimento estérico

por el tamaño del colorante, así como, a la poca disponibilidad de los grupos iónicos por la posición *orto* del grupo amina.

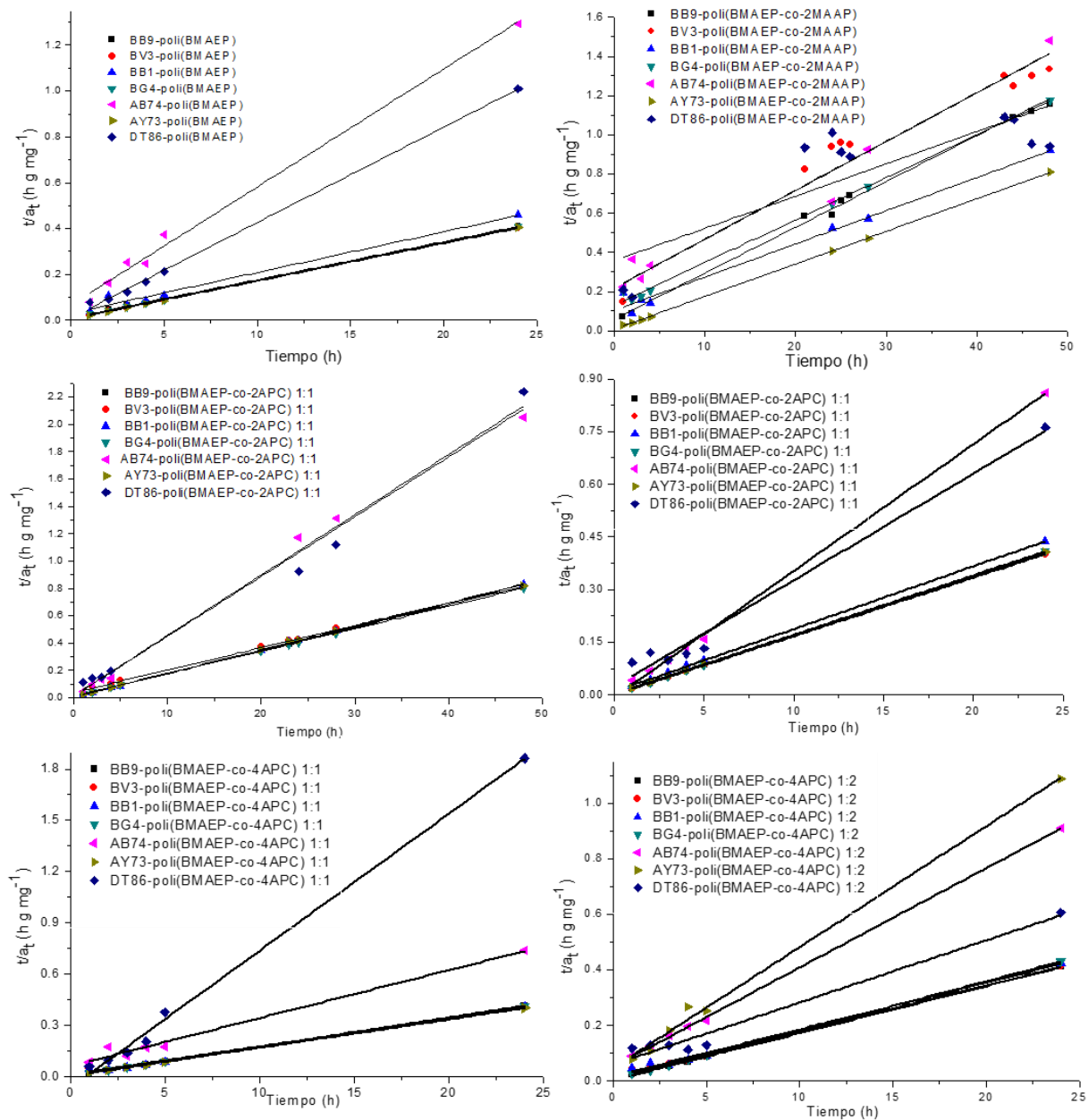


Figura 48. Gráficos cinéticos de pseudo-segundo orden para la adsorción de colorantes aniónicos y catiónicos.

Tabla 8. Parámetros cinéticos de la adsorción de los colorantes BB9, BV3, BB1, BG4, AB74, AY73 y DT86

Adsorbente	Colorante	K_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	a_e (mg g ⁻¹) experimental	R ²
poli(BMAEP)	BB9	0.0110	90.909	0.9995
	BV3	0.0055	181.81	0.9998
	BB1	0.0299	33.444	0.9797
	BG4	0.0079	126.58	0.9997
	AB74	0.0708	14.124	0.9988
	AY73	0.0039	256.41	0.9999
	DT86	0.0035	285.71	0.9994
poli(BMAEP-co-2MAAP)	BB9	0.0588	17.007	0.9967
	BV3	0.2185	4.5766	0.9557
	BB1	0.1102	9.0744	0.9920
	BG4	0.1308	7.6452	0.9966
	AB74	0.2295	4.3573	0.9913
	AY73	0.0075	133.33	0.9999
	DT86	0.3571	2.8003	0.7109
poli(BMAEP-co-2APC) 1:1	BB9	0.0088	113.63	0.9998
	BV3	0.0385	25.974	0.9988
	BB1	0.0058	172.41	0.9996
	BG4	0.0105	95.238	0.9999
	AB74	0.0323	30.959	0.9962
	AY73	0.0105	95.238	0.9994
	DT86	0.0221	45.248	0.9936
poli(BMAEP-co-2APC) 1:2	BB9	0.0006	1666.7	1.0000
	BV3	0.0009	1111.1	1.0000
	BB1	0.0091	109.89	0.9999
	BG4	0.0011	909.09	1.0000
	AB74	0.0108	92.592	0.9992
	AY73	0.0030	333.33	1.0000
	DT86	0.0440	22.727	0.9836
poli(BMAEP-co-4APC) 1:1	BB9	0.0013	269.23	0.9999
	BV3	0.0114	87.719	0.9943
	BB1	0.0066	151.51	0.9963
	BG4	0.0034	294.11	0.9998
	AB74	0.0692	14.451	0.9957
	AY73	0.0021	476.19	0.9997
	DT86	0.0103	97.087	0.9969
poli(BMAEP-co-4APC) 1:2	BB9	0.0024	416.66	0.9998
	BV3	0.0133	75.188	0.9969
	BB1	0.0163	61.349	0.9939
	BG4	0.0028	357.14	0.9998
	AB74	0.0544	18.382	0.9998
	AY73	0.0463	21.598	0.9959
	DT86	0.0531	18.832	0.9945

3.4.3 Construcción de isotermas de adsorción

Los valores obtenidos de a_m , K_L y R^2 para las isotermas de cada uno de los polielectrolitos con cada colorante se presentan en la tabla 9. Los valores de R^2 mayores a 0.9900 indican que las isotermas se ajustan al modelo de Langmuir.

En la evaluación de las capacidades adsorptivas del polielectrolito de tipo ácido, se observó que los colorantes básicos son removidos en una cantidad mayor a 300 mg g⁻¹ hasta 435 mg g⁻¹, debido a las interacciones electrostáticas que presentan los colorantes con el material adsorbente que contiene grupos ácido fosfónico. Los colorantes de tipo ácido no presentan altas capacidades adsorptivas, sin embargo, el uso del polielectrolito poli(BMAEP) es útil en la remoción del colorante AY73 presentando un valor de a_m de 400 mg g⁻¹. Esta excepción puede ser explicada por los átomos de oxígeno presentes en el colorante capaces de formar puentes de hidrógeno con el adsorbente.

La constante de Langmuir está relacionada con la energía de adsorción. Se observa que la constante es mayor para el sistema poli(BMAEP)-BV3 presentando valores de 0.714 dm³/mg, seguido de los valores del sistema poli(BMAEP)-BG4 de acuerdo a la Tabla 9, mostrando la alta afinidad del polielectrolito hacia los colorantes de tipo básico. Se observa que los colorantes ácidos AB74 y DT86 presentan menor capacidad de la monocapa y menor energía de adsorción, esto se atribuye principalmente a su fuerte carácter ácido. Se observa también que el mecanismo de adsorción no se ajusta al modelo de Langmuir ya que los valores de R^2 son inferiores a 0.5.

En el caso del polianfolito poli(BMAEP-co-2MAAP) se observa que el valor más alto de a_m , corresponde a la adsorción del colorante ácido AY73 ($a_m=370.37$ mg g⁻¹), seguido del colorante básico BB1 ($a_m=217.39$ mg g⁻¹), esto indica la presencia de grupos iónicos ácidos y básicos en la estructura de la red polimérica. Los valores de K_L indican que el colorante BB9 se adsorbe al polielectrolito con menor energía, por lo tanto, el valor de a_m es menor, sin embargo, la adsorción se lleva a cabo mediante la formación de monocapa ajustándose al modelo de Langmuir ($R^2=0.9900$).

En la Tabla 9 también se observan los valores de a_m , K_L y R^2 obtenidos para las isothermas del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporciones 1:1 y 1:2. Los valores de R^2 mayores a 0.9900 indican que las isothermas se ajustan al modelo de Langmuir. En la proporción 1:1 el colorante DT86 presenta un valor de R^2 de 0.7549, sin embargo, tiene un alto valor de $a_m = 400 \text{ mg g}^{-1}$, esto indica que las interacciones electrostáticas se llevan a cabo en el grupo de amina secundaria que conforman su estructura, así como en los grupos sulfonato. De acuerdo al modelo cinético este colorante está interactuando con dos de los sitios activos del adsorbente. En la evaluación del polielectrolito en proporción 1:2 se observa que la afinidad hacia colorantes ácidos es baja, esto debido a que presenta carga superficial con mayor carácter ácido ($\text{pH}_{\text{pzc}}=2.35$) que la observada en proporción 1:1. Por lo tanto, el polielectrolito que presenta mejores capacidades adsorptivas para los colorantes de tipo catiónico es el obtenido en proporción 1:1 y, de acuerdo a el valor de R_L , los procesos de adsorción son favorables.

Finalmente, la evaluación de las capacidades adsorptivas del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporciones 1:1 y 1:2, de acuerdo a los valores de a_m , K_L y R^2 obtenidos para las isothermas, se observó que el polielectrolito en proporción 1:1 presentó valores de a_m de 300 hasta 385 mg g^{-1} para los colorantes básicos y para el colorante AY73, los colorantes AB74 y DT86 presentan capacidades por debajo de los 100 mg g^{-1} , esto corresponde al valor observado en el pH_{pzc} , ya que la superficie del polianfolito es de carácter ácido ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 3.61$). El proceso es favorable en todos los casos de acuerdo al valor de R_L . Al comparar las capacidades adsorptivas del polielectrolito en proporción 1:2 con el homopolímero, se observa que mejora sus capacidades de adsorción de colorantes ácidos, sin embargo, el polielectrolito que presenta altas capacidades de la monocapa es el que se obtuvo en proporción 1:1.

En general, el carácter de los polielectrolitos es ácido, independientemente de la concentración del monómero básico utilizado durante las reacciones de polimerización. Esto se debe a que las piridinas son bases débiles y el carácter del ácido fosfónico es el que predomina.

Tabla 9. Parámetros de Langmuir para los polielectrolitos con colorantes ácidos y básicos.

Adsorbente	Colorante	a_m (mg·g ⁻¹)	K_L (dm ³ /mg)	R^2	R_L
poli(BMAEP)	BB9	384.6	0.230	0.9904	0.021
	BV3	400.0	0.714	0.9976	0.006
	BB1	435.0	0.007	0.9905	0.416
	BG4	333.0	0.612	0.9932	0.008
	AB74	35.0	0.005	-	0.091
	AY73	400.0	0.049	0.9785	0.010
	DT86	2.72	0.147	-	0.003
poli(BMAEP-co-2MAAP)	BB9	40.65	0.008	0.9900	0.294
	BV3	44.05	0.01	0.9902	0.250
	BB1	217.39	0.016	0.9580	0.030
	BG4	128.21	0.012	0.9926	0.040
	AB74	63.291	0.012	0.9894	0.040
	AY73	370.37	0.153	0.9676	0.003
	DT86	40.650	0.008	0.9893	0.058
poli(BMAEP-co-2APC) 1:1	BB9	238.09	0.139	0.9905	0.003
	BV3	125.00	0.120	0.9927	0.004
	BB1	138.89	0.068	0.9931	0.007
	BG4	163.93	0.284	0.9971	0.001
	AB74	227.73	0.102	0.9976	0.005
	AY73	294.18	0.202	0.9845	0.002
	DT86	400.00	0.010	0.7549	0.047
poli(BMAEP-co-2APC) 1:2	BB9	370.37	0.073	0.9936	0.006
	BV3	370.37	0.221	0.9951	0.002
	BB1	370.70	0.020	0.9676	0.024
	BG4	344.82	0.049	0.9904	0.010
	AB74	41.15	0.001	0.7419	0.333
	AY73	294.11	0.145	0.7249	0.003
	DT86	29.586	0.006	0.9065	0.076
poli(BMAEP-co-4APC) 1:1	BB9	370.40	0.119	0.9960	0.004
	BV3	384.62	0.187	0.9980	0.002
	BB1	303.03	0.201	0.9904	0.002
	BG4	357.14	0.039	0.9980	0.012
	AB74	77.519	0.033	0.9351	0.014
	AY73	322.58	0.095	0.8792	0.005
	DT86	22.883	0.012	0.9593	0.040
poli(BMAEP-co-4APC) 1:2	BB9	238.09	0.057	0.9902	0.008
	BV3	312.50	0.071	0.9906	0.007
	BB1	322.58	0.057	0.9816	0.008
	BG4	344.82	0.019	0.9805	0.025
	AB74	41.152	0.021	0.9902	0.023
	AY73	56.818	0.001	0.7171	0.333
	DT86	26.455	0.022	0.9883	0.022

En las pruebas de adsorción estática, se observó que el polímero poli(BMAEP) alcanza una mayor capacidad de la monocapa para la adsorción del colorante BB1 (400 mg·g⁻¹), el valor de la constante de Langmuir es mayor para

todos los colorantes básicos, lo cual indica que la adsorción es selectiva debido a su carácter catiónico.

La Figura 49 muestra las isotermas de adsorción, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. Los colorantes de tipo básico y el AY73 (Figura 49a, 49b y 49d) son adsorbidos en cantidades mayores a $250 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Los colorantes AB74 y DT86 son adsorbidos en un rango de 2 hasta $35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ esto debido al carácter ácido del polielectrolito.

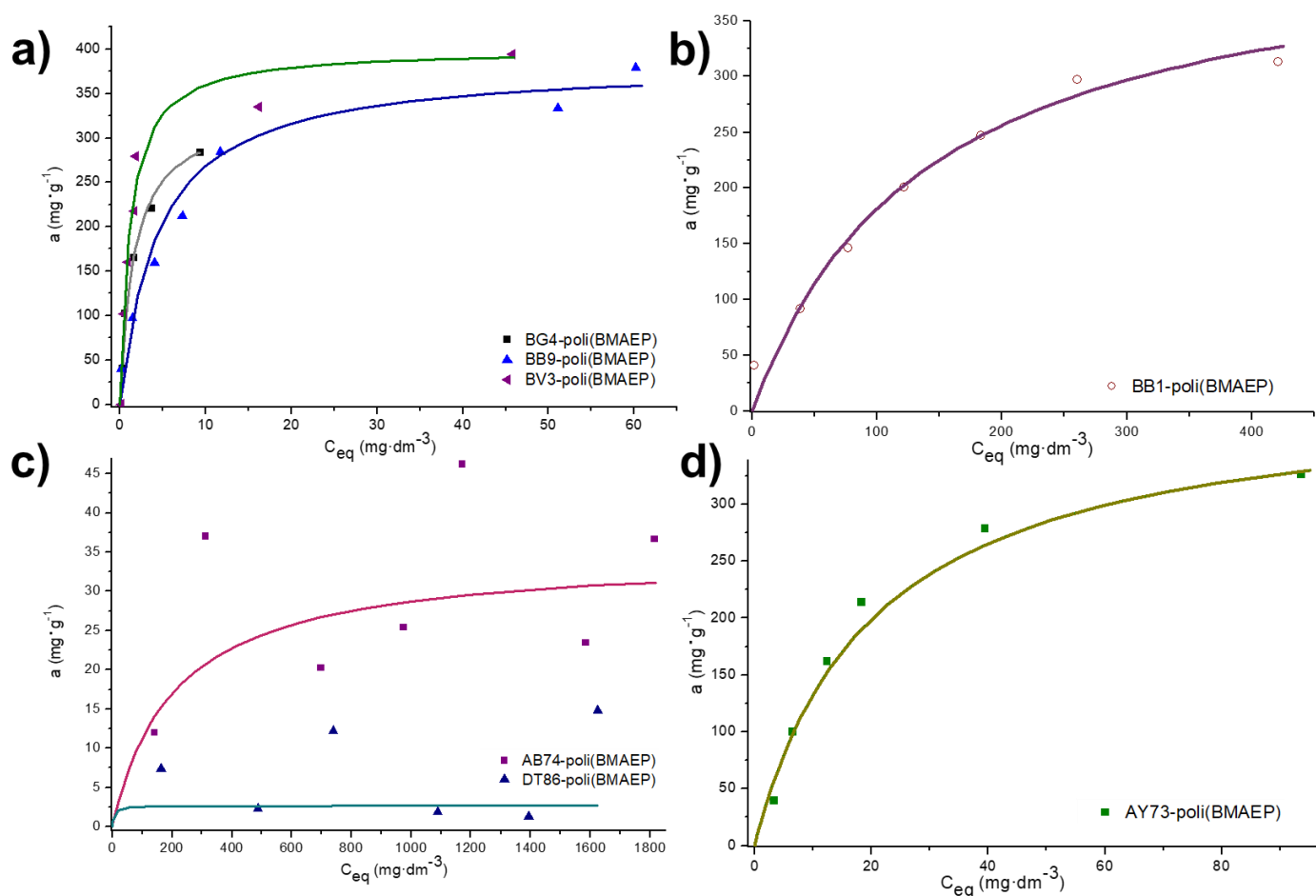


Figura 49. Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BG4, BB9 y BV3, b) BB1, c) AB74 y DT86 y d) AY73.

En la adsorción estática del polianfolito poli(BMAEP-co-2MAAP) se observa que alcanza una mayor capacidad de la monocapa para la adsorción del colorante básico BB1 ($217.39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y el colorante ácido AY73 ($370.37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Los valores

del parámetro de equilibrio (R_L) obtenidos para todos los colorantes oscilan entre 0.012 y 0.153, indicando que el proceso de adsorción de colorantes ácidos y básicos es energéticamente favorable.

La Figura 50 muestra las isothermas de adsorción del poli(BMAEP-co-2MAAP) y el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. Para los colorantes aniónicos la capacidad de monocapa, a_m , es mayor a $40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y para los colorantes tipo catiónico el valor de a_m de 40 hasta $370 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

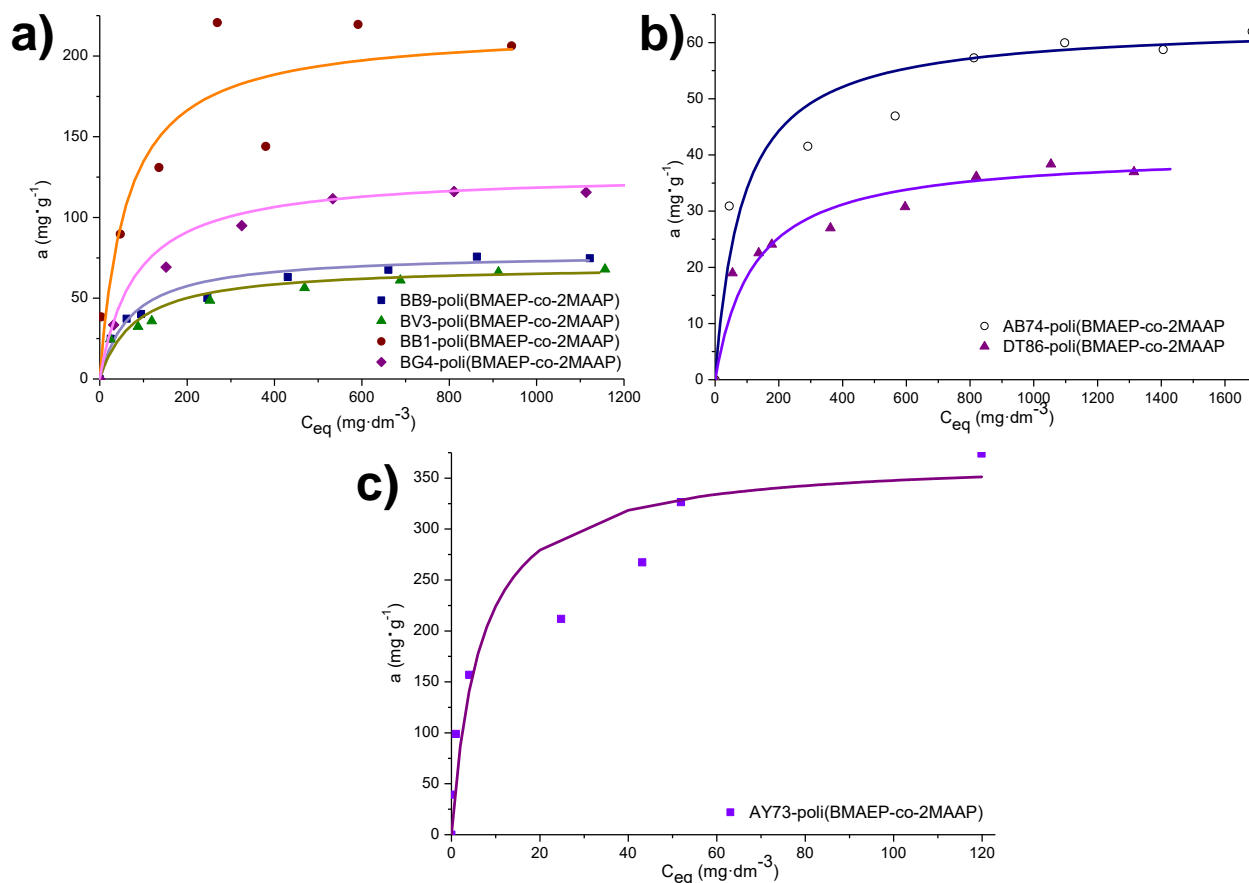


Figura 50. Isothermas de Langmuir del polielectrolito poli(BMAEP-co-2MAAP) para la adsorción de: a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74 y DT86 y c) AY73.

La Figura 51 muestra las isothermas de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:1, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. En ambos los casos los colorantes son adsorbidos en cantidades mayores a $120 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ hasta $400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

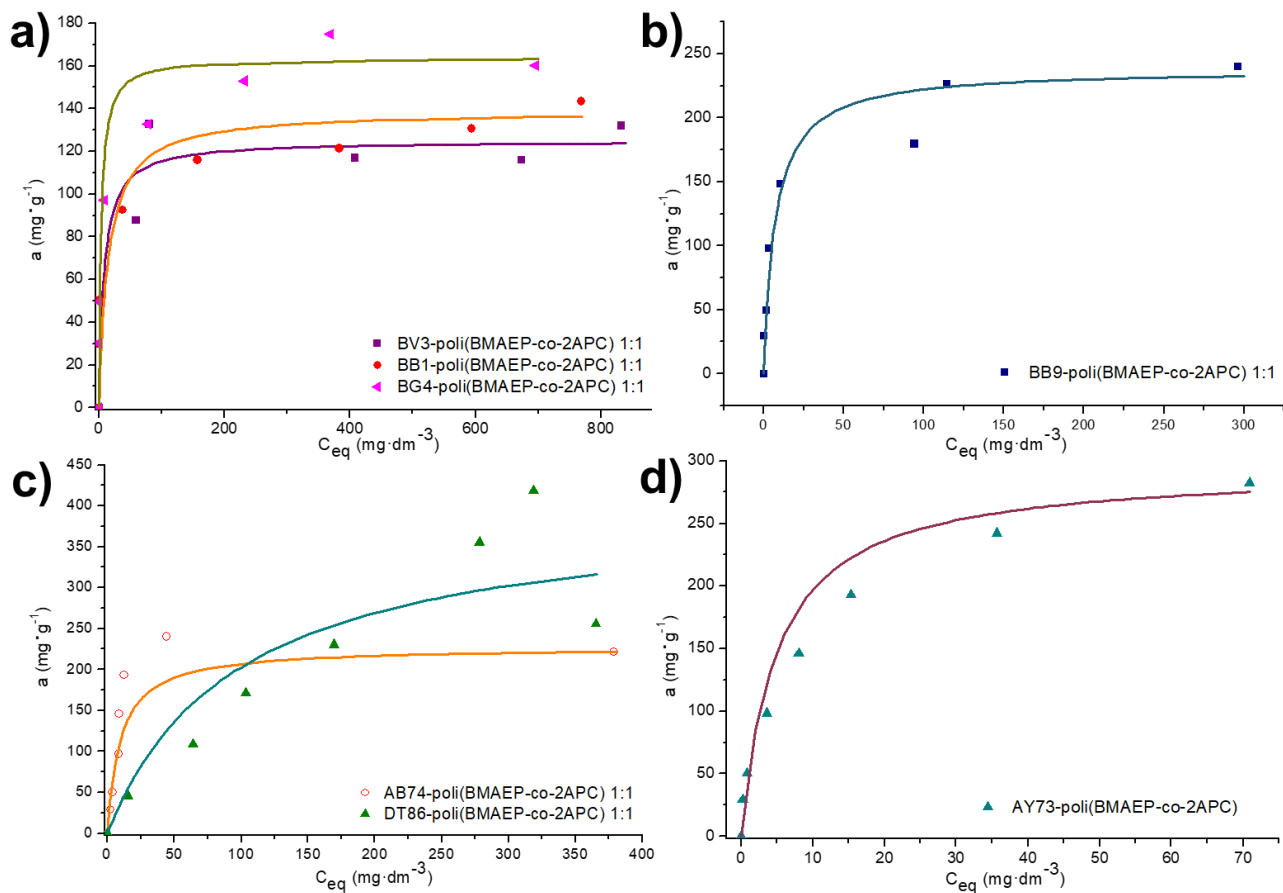


Figura 1.

Figura 51. Isothermas de Langmuir para el polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:1 para colorantes básicos a) y b) y ácidos c) y d).

La Figura 52 muestra las isothermas de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:2, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. Los colorantes de tipo básico son adsorbidos en cantidades mayores a 300 mg·g⁻¹, los colorantes de tipo ácido AB74 y DT86 se adsorben en menor cantidad. El colorante ácido que se adsorbe en mayor cantidad con el polianfolito poli(BMAEP-co-2APC) es el AY73.

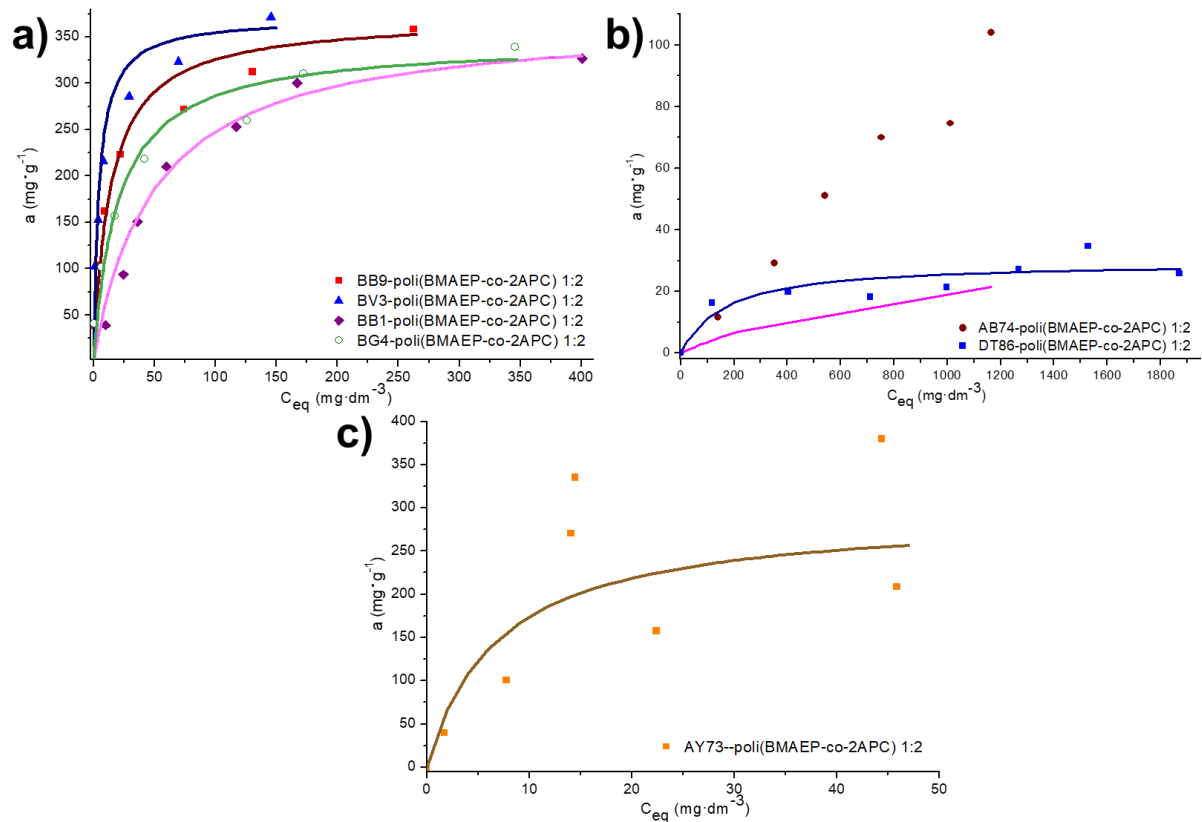


Figura 52. Isothermas de Langmuir para la adsorción de a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74 y DT86 y c) AY73.

La Figura 53 muestra las isothermas de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporción 1:1, se puede apreciar que los colorantes básicos, así como el colorante ácido AY73, presentan capacidad de la monocapa superior a los $300 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y en el caso de los colorantes ácidos AB74 y AY73 los valores obtenidos están en el rango de 22 a $77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente. De acuerdo a la Tabla 9 todos los procesos de adsorción de ambos tipos de colorantes son favorables.

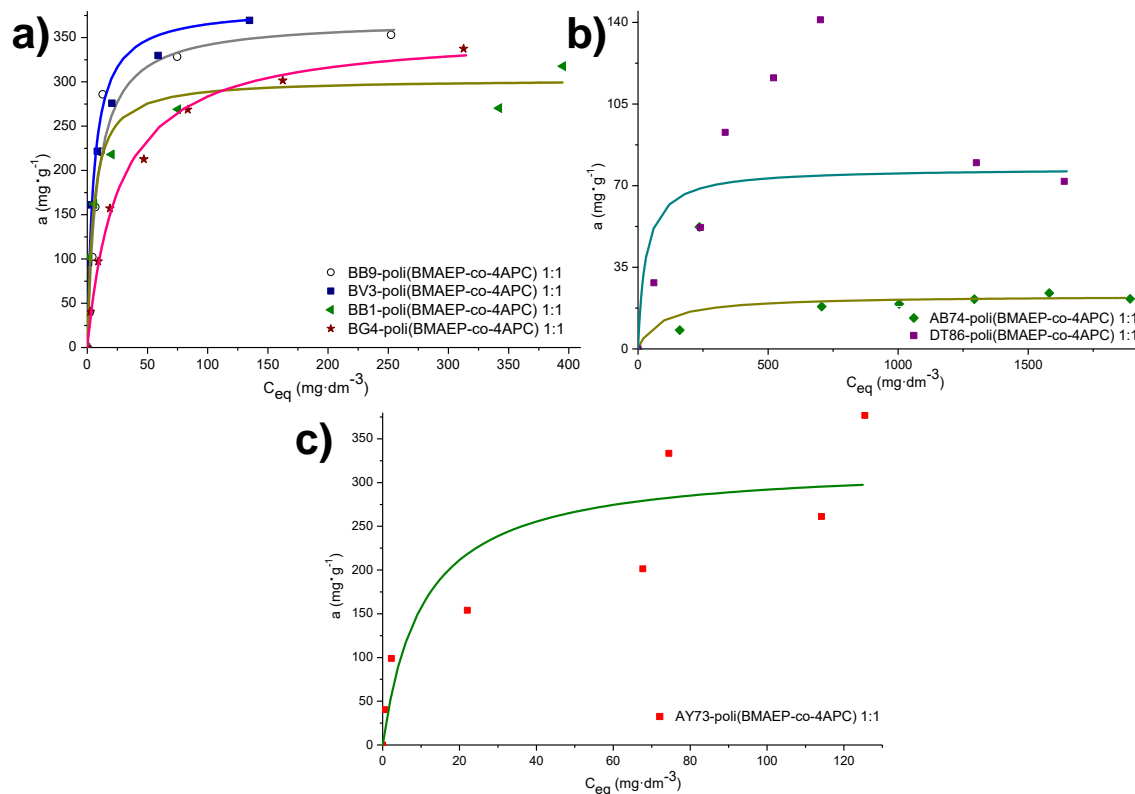


Figura 53. Isothermas de Langmuir para la adsorción de a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74 y DT86 y c) AY73, con el polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) 1:1.

Finalmente, en la Figura 54 se muestran las isothermas de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporción 1:2. De igual forma que con los anteriores polielectrolitos, se observa que los colorantes de tipo básico presentan valores de adsorción en cantidades mayores a $230 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, los colorantes de tipo ácido AB74, AY73 y DT86 se adsorben en menor cantidad presentando valores de a_m de 41.15, 56.81 y 26.45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

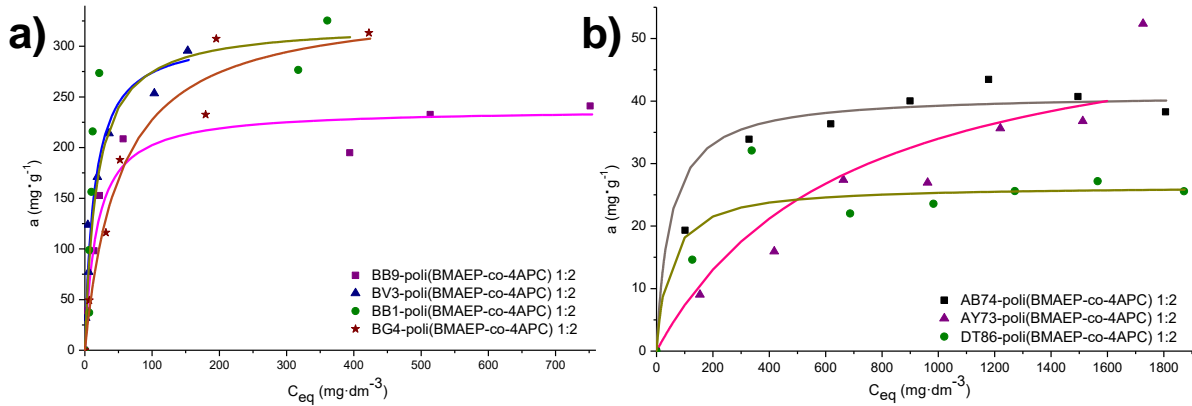


Figura 54. Isothermas de Langmuir para la adsorción de a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74 y DT86 y c) AY73, con el polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) 1:2.

3.5 Conclusiones

- Los polianfolitos poli(BMAEP), poli(BMAEP-co-2MAAP), poli(BMAEP-co-2APC) y poli(BMAEP-co-4APC) son adsorbentes eficientes para la remoción de colorantes aniónicos y catiónicos en soluciones ideales. Los porcentajes de adsorción de colorantes básicos son superiores al 98% y los colorantes ácidos es superior al 30%.
- De acuerdo al parámetro R_L , todos los procesos de adsorción son favorables. El 72 % de los sistemas de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir y presentan valores de a_m de hasta $435 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.
- La adsorción de los colorantes ácidos AB74 y DT86 se ve favorecida al incluir los monómeros de tipo básico.
- El copolímero poli(BMAEP-co-2MAAP) mostró capacidades adsortivas de 75 a 90% en el caso de colorantes aniónicos y de 67 a 78 % de colorantes catiónicos. La capacidad de la monocapa fue superior a $70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.
- La variación en la proporción de los monómeros básicos en la síntesis de los polielectrolitos, no representa cambios significativos en sus propiedades adsortivas, por lo que, la proporción 1:1 es considerada la óptima para llevar a cabo el proceso de adsorción.

b) Remoción de colorantes textiles utilizando polianfolitos derivados de polietilenimina

3.6 Antecedentes

En los últimos años, la contaminación del agua con iones metálicos y colorantes orgánicos se ha incrementado significativamente hasta el punto de atraer la atención mundial. Los colorantes orgánicos, se emplean comúnmente para teñir productos como textiles, plástico y papel, lo que conduce a la descarga de grandes volúmenes de aguas residuales coloreadas en el medio ambiente. En la actualidad, entre las numerosas técnicas reportadas para el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes, la adsorción se considera uno de los métodos más prometedores debido a su simplicidad, efectividad y bajo costo. En la actualidad, se han estudiado las propiedades de los polímeros en los procesos de adsorción. Los grupos funcionales como amina, amida, cetona, ácido carboxílico presentes en sus estructuras determinan la capacidad superficial de interacción con otras moléculas, la eficacia y la selectividad del material adsorbente^{77,78}.

Los adsorbentes que contienen grupos amina muestran una naturaleza dual versátil para adsorber moléculas tanto aniónicas como catiónicas a diferentes valores de pH en medios líquidos⁷⁹. La polietilenimina (PEI) es un polímero lineal o ramificado que se ha convertido en un adsorbente ideal debido a la presencia de abundantes grupos de aminas primarias y secundarias a lo largo de su cadena polimérica⁸⁰. Ya hay algunos trabajos de investigación disponibles en relación con la eliminación selectiva de colorantes aniónicos utilizando adsorbentes combinados con PEI, como estructuras orgánicas metálicas, fibra, polímeros de base biológica (biocarbón⁸¹, celulosa, membranas).

La literatura reporta materiales modificados con PEI utilizando hojas de té para la remoción de rojo reactivo 5 (RB5) y anaranjado de metilo (OM)⁸². También se reporta otro material adsorbente a partir de carbón activado y PEI para la remoción de Cd(II)⁸³. La celulosa también se modificó para estudiar la remoción de Cu(II) y Pb(II)⁸⁴, así como la adsorción de Pb(II)⁸⁵. Sin embargo, la modificación química de la PEI mediante reacciones químicas sobre los grupos aminas disponibles para obtener otros tipos de grupos iónicos básicos o ácidos, es un área que puede ser investigada para estudiar las propiedades de los polielectrolitos de tipo catiónico y polianfolito.

3.7 Aplicación de los polianfolitos PEI-1 y PEI-2 como adsorbentes de colorantes textiles

La adsorción de colorantes en soluciones acuosas con los polianfolitos PEI-1 y PEI-2 se estudió con dos colorantes de carácter aniónico: rojo congo (DR28) y negro de eriocromo (NET) y dos colorantes de carácter catiónico: verde malaquita (BG4) y azul de metileno (BB9). Estos colorantes poseen grupos iónicos que pueden interactuar electrostáticamente con los grupos amino y fosfónico presentes en los polielectrolitos (Figura 55).

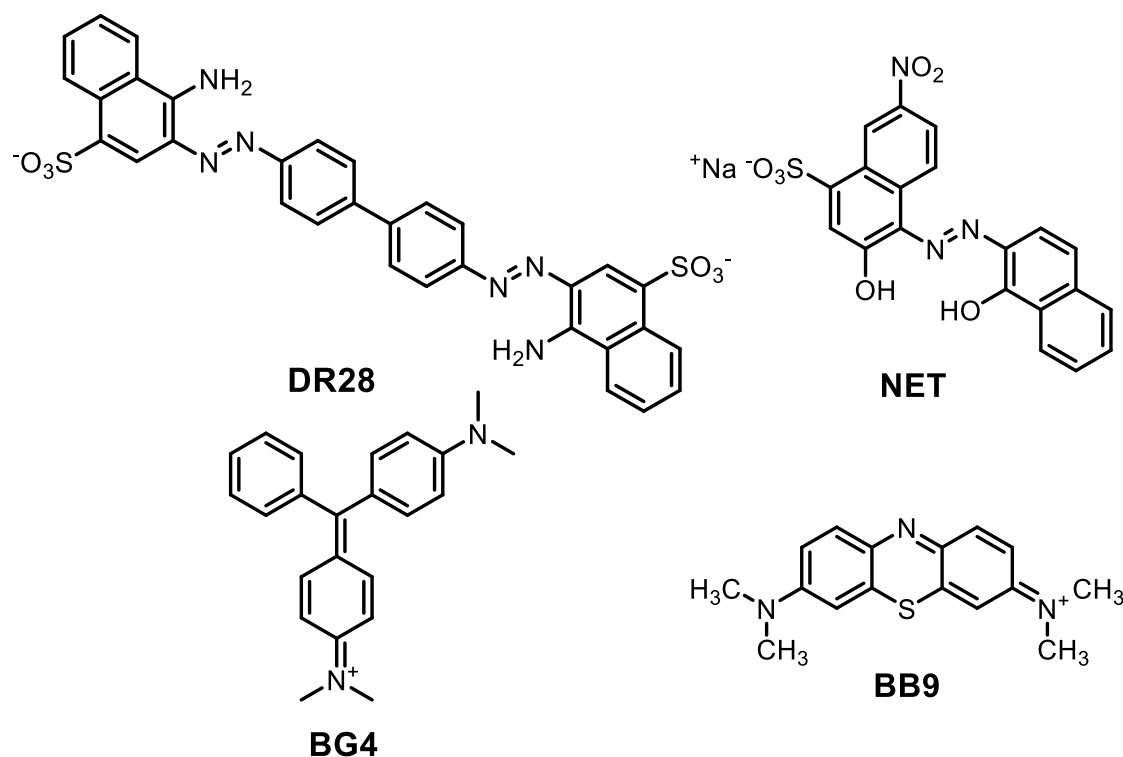


Figura 55. Estructura de colorantes aniónicos y catiónicos estudiados.

La evaluación de las capacidades adsorptivas de los polianfolitos se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.2.

Los nombres comunes y genéricos de los colorantes, las ecuaciones de las curvas de calibración y otros datos relevantes se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Características y curvas de calibración de colorantes.

Colorante	Colour index (C.I)	Clave	Peso molecular (g/mol)	Carácter	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	Curva de calibración Conc. (mg/L)	R²
Rojo congo	Rojo directo 28	DR28	696.66	Aniónico	500	$C = \frac{Abs}{0.0717}$	0.9927
Negro de eriocromo T	Negro de eriocromo 15710	NET	461.38	Aniónico	530	$C = \frac{Abs}{0.0452}$	0.9935
Verde malaquita	Verde básico 4 11295	BG4	346	Catiónico	615	$C = \frac{Abs}{0.2221}$	0.997
Azul de metileno	Azul básico 9 52015	BB9	319.85	Catiónico	665	$C = \frac{Abs}{0.2741}$	0.9926

3.8 Discusion de resultados

3.8.1 Cinética de adsorción

Para determinar el tiempo óptimo del proceso de adsorción de colorantes, se realizó un estudio cinético de la adsorción de los colorantes (verde básico 4, BG4), azul de metileno (azul básico 9, BB9), rojo congo (rojo directo 28, DR28) y negro de eriocromo T (NET). Los datos obtenidos fueron tratados de acuerdo a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. En todos los casos, los datos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden ($R^2 > 0.9900$), mostrando que la adsorción de colorantes ácidos y básicos está controlada por el proceso de difusión. En la Figura 56 (a) se observan los gráficos cinéticos de

pseudo-segundo orden para el sistema PEI-1 y en la Figura 56 (b) se observan los gráficos correspondientes al sistema PEI-2.

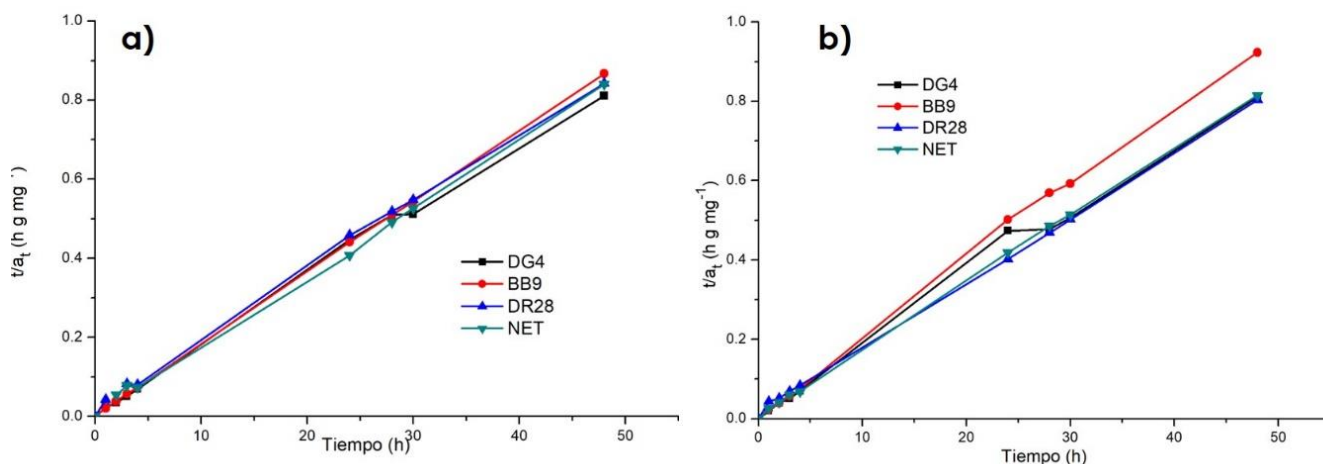


Figura 56. Cinética de pseudo-segundo orden para el sistema a) PEI-1 y b) PEI-2.

En los gráficos de t/a_t en función de t , los puntos representan los datos experimentales y la línea punteada corresponde a la línea de tendencia obtenida por regresión lineal. También se ajusta a la cinética de pseudo segundo orden y por lo tanto el modelo de adsorción es controlado por difusión. La Tabla 11 muestra los valores de la constante de velocidad de pseudo segundo orden (K_2) y la cantidad adsorbida en el equilibrio (a_e) de los sistemas estudiados.

Tabla 11. Parámetros cinéticos de la adsorción de los colorantes BG4, BB9, DR28 y NET

<i>Adsorbente</i>	<i>Colorante</i>	K_2 ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$)	a_e ($mg\ g^{-1}$) <i>experimental</i>	R^2
PEI-1	BG4	0.0082	121.95	0.9940
	BB9	0.0047	212.76	0.9980
	DR28	0.0202	49.51	0.9990
	NET	0.0079	126.58	0.9997
PEI-2	BG4	0.0066	151.52	0.9970
	BB9	0.0028	357.14	0.9999
	DR28	0.0425	23.52	0.9938
	NET	0.0416	24.03	0.9852

Con ambos polielectrolitos el colorante que se adsorbe en mayor cantidad en el equilibrio es el BB9.

3.8.2 Adsorción estática de colorantes

El análisis cuantitativo del proceso de adsorción para los polianfolitos PEI-1 y PEI-2 (con grupos ácido sulfónico y amino en su estructura), se realizó a través de los parámetros: cantidad adsorbida de colorante por masa de adsorbente y el porcentaje de adsorción. Los colorantes seleccionados fueron; verde malaquita (verde básico 4, BG4), azul de metileno (azul básico 9, BB9), rojo congo (rojo directo 28, DR28) y negro de eriocromo T (NET).

En la Figura 57 se observan los porcentajes de adsorción obtenidos con ambos polielectrolitos en soluciones ideales de los colorantes, antes mencionados, con concentraciones iniciales de 300 ppm. Ambos tipos de colorantes presentan porcentajes de adsorción superiores al 99 %. Esto se atribuye a la presencia de grupos ácidos y básicos en la estructura de ambos polielectrolitos.

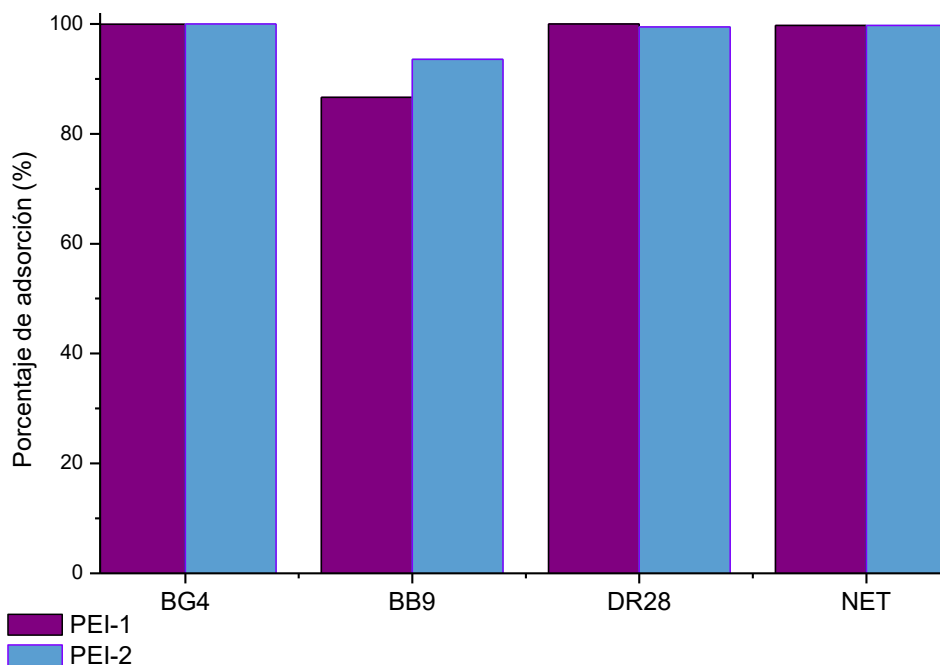


Figura 57. Porcentajes de adsorción de colorantes, con los polianfolitos PEI-1 y PEI-2.

3.8.3 Construcción de isotermas de adsorción

En la Tabla 12 se muestran los valores de a_m , K_L y R^2 obtenidos para las isotermas analizadas. Los valores de R^2 mayores a 0.9900 indican que las isotermas se ajustan al modelo de Langmuir. Los puntos representan los datos experimentales y

la línea continua corresponde al comportamiento predicho por la ecuación de Langmuir. El polielectrolito PEI-1 adsorbe colorantes ácidos en mayores concentraciones (294-322 mg·g⁻¹) y los colorantes básicos desde 270-285 mg·g⁻¹, por lo que se observa que predomina el carácter básico ya que solo tiene un grupo sulfónico. Por su parte el polianfolito PEI-2, presenta mayor afinidad hacia los colorantes básicos, esto se atribuye a la presencia de dos grupos ácidos superando los 400 mg·g⁻¹. La constante de Langmuir está relacionada con la energía de adsorción y el mayor valor de la constante es para el sistema PEI-1 y PEI-2 en la adsorción del colorante verde de malaquita (verde básico 4, BG4) presentando valores de 1.458 dm³/g y 4.8 dm³/g, respectivamente (Tabla 12). De acuerdo con los valores de R_L (0<R_L<1) la adsorción de todos los colorantes sobre los polianfolitos es energéticamente favorable.

Tabla 12. Parámetros de Langmuir para los polianfolitos PEI-1 y PEI-2.

<i>Adsorbente</i>	<i>Colorante</i>	<i>a_m (mg·g⁻¹)</i>	<i>K_L (dm³/mg)</i>	<i>R²</i>	<i>R_L</i>
PEI-1	BG4	285.71	1.458	1.0000	0.0022
	BB9	270.27	0.016	0.9888	0.1724
	DR28	294.12	0.020	0.9904	0.1428
	NET	322.58	0.053	0.9905	0.0591
PEI-2	BG4	416.67	4.80	0.9904	0.0007
	BB9	357.14	0.032	0.9877	0.0943
	DR28	144.93	0.047	0.9944	0.0662
	NET	303.03	0.022	0.9906	0.1316

En las pruebas de adsorción estática, se observó que el polianfolito PEI-2 alcanza una mayor capacidad de la monocapa para la adsorción del colorante básico BG4 (416.67 mg·g⁻¹) y la máxima capacidad de la monocapa que se observa con el polianfolito PEI-1 es en contacto con el colorante NET (322.58 mg·g⁻¹).

La Figura 58 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 ambos los casos los colorantes son adsorbidos en cantidades mayores a 140 mg·g⁻¹, por lo tanto, las capacidad de adsorción de estos polianfolitos es superior a la polietilenimina en presencia de residuos orgánicos (62 – 72 mg·g⁻¹)⁸².

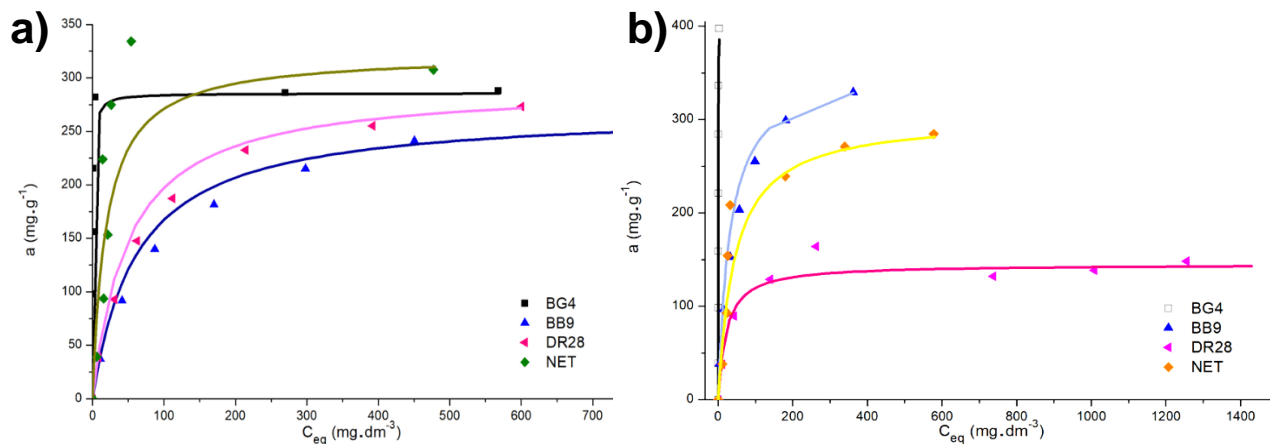


Figura 58. Isothermas de Langmuir para la adsorción de BG4, BB9, DR28 y NET sobre los polielectrolitos a) PEI-1 y b) PEI-2.

3.9 Conclusiones

- Empleando polianfolitos obtenidos por modificación química de la polietilenimina es posible remover colorantes ácidos y básicos presentes en soluciones acuosas. Los porcentajes de adsorción son superiores al 98 % en la mayoría de los casos. El polielectrolito PEI-2 mostró mayor capacidad de adsorción que PEI-1, obteniendo valores de a_m superiores a $400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Las capacidades adsorptivas del polielectrolito PEI-1 oscilan entre 270 y $323 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, por lo cual las capacidades adsorptivas son similares a las resinas de intercambio iónico convencionales.

CAPÍTULO 4

Síntesis de nanopartículas de Au y Ag con un macroelectrolito de tipo básico

4.1 Antecedentes

En las últimas décadas, las nanopartículas metálicas han tenido un impacto sustancial en la medicina y la ingeniería biomédica, así como en la ingeniería de tejidos, el diagnóstico y la terapia. Estas aplicaciones han generado gran interés en la investigación científica. Las nanopartículas de oro (NPs-Au) son las nanopartículas metálicas más estables con propiedades químicas, físicas y fisicoquímicas únicas, por lo anterior son candidatas prometedoras para aplicaciones biológicas generalizadas⁸⁶. Sin embargo, el control de tamaño, forma y estabilización es un gran desafío en la síntesis de nanopartículas, por lo que en la literatura se han reportado macroelectrolitos y polielectrolitos con grupos ácido arsónico para la obtención de nanopartículas de Au²².

Las nanopartículas de plata (NPs-Ag) tienen un gran potencial como agentes antimicrobianos^{65,87}, recubrimientos de dispositivos biomédicos, transportadores de administración de fármacos, sondas de imagen, plataformas optoelectrónicas y de diagnóstico. El tamaño de las NPs-Ag se ajusta de acuerdo con una aplicación específica; por ejemplo, las NPs-Ag sintetizadas para la administración de fármacos son en su mayoría mayores de 100 nm en alguna de sus dimensiones, lo que les permite adaptarse a la cantidad de medicamento que se administrará. Las NPs-Ag se pueden obtener en varias formas que incluyen rodillos, triángulos, octaedros, poliédros, etc. Se han reportado algunos polielectrolitos de tipo poliácido y polianfolitos (Figura 59) capaces de reducir iones plata y estabilizar NPs-Ag, además se reporta que las NPs-Ag presentan actividad antimicrobiana y antifúngica⁶⁵.

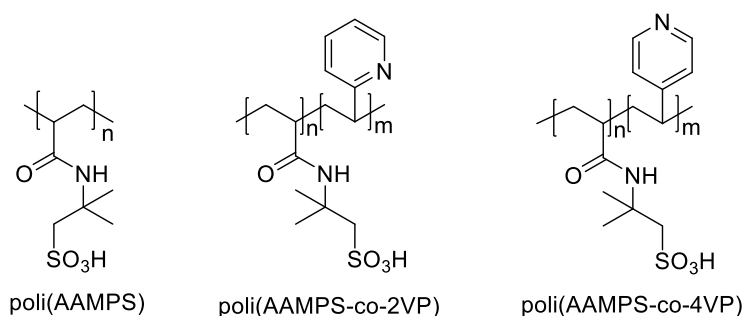
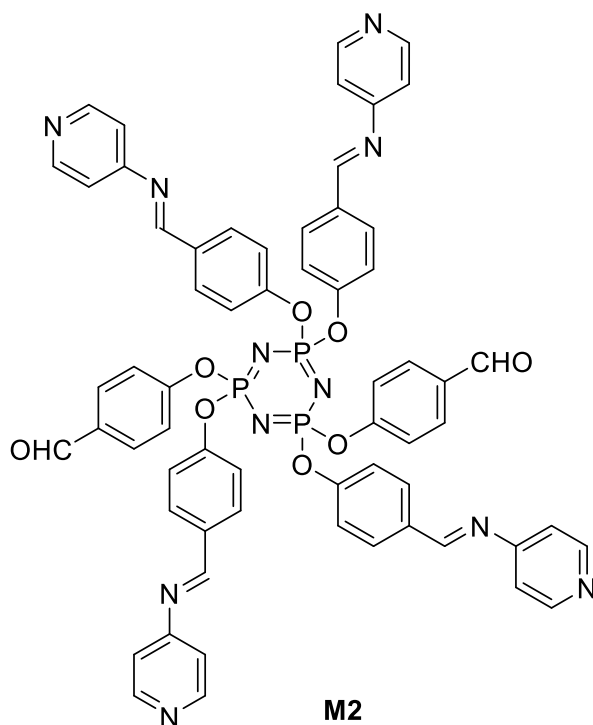


Figura 59. Polielectrolitos poli(AAMPS), poli(2-VP-co-AAMPS) y poli(4-VP-co-AAMPS), los cuales son capaces de reducir los iones Ag^+ a Ag^0 .

4.2 Metodología experimental

Síntesis de nanopartículas metálicas utilizando un macroelectrolito con grupos piridino.

El macroelectrolito M2 utilizado para la síntesis de nanopartículas de Au y Ag, Figura 60, se reportó en la sección 2.4.6. La síntesis de nanopartículas metálicas de Au y Ag en presencia del macroelectrolito, se realizó por el método coloidal y su formación fue monitoreando mediante espectroscopía UV-Vis prestando atención a la banda de la resonancia del plasmón superficial (SPR), ya que este fenómeno óptico, es exclusivo de partículas de Au, Ag y Cu con tamaño nanométrico.



hexakis(4-(1,3,5,5-tetra-(4-piridin)imino)
1,3-difenoxi)ciclotrifosfaceno

Figura 60. Estructura del macroelectrolito M2 utilizado para la reducción de iones metálicos y como agente estabilizador de NPs metálicas.

La metodología para la síntesis y estabilización de NPs se realizó utilizando las siguientes soluciones: 1) solución de 500 ppm del macroelectrolito M2 en CH_3COOH 0.1M, 2) solución de ácido tetracloroaurico (AuCl_4H) con una concentración 1×10^{-3} M y 3) solución de nitrato de plata (AgNO_3) con una concentración 1×10^{-3} M.

Se prepararon mezclas con las proporciones volumen:volumen (v:v) 1:1, 3:1 y 1:3 de macroelectrolito M2 y la sal precursora, con el fin de estudiar la influencia de la concentración de los componentes en la reducción de los iones metálicos, así como en la formación y estabilización de nanopartículas metálicas. Las soluciones se agitaron ligeramente y se monitorearon desde el primer minuto de reacción y a diferentes intervalos de tiempo con la técnica de espectroscopía UV-Vis. La forma y tamaño de las nanopartículas se determinó por microscopía electrónica de transmisión.

4.3 Discusión de resultados

El macroelectrolito M2 es capaz de reducir iones Au^{3+} y Ag^+ debido a la posible oxidación de los grupos aldehídos a ácidos carboxílicos, recordando que se obtuvo una modificación del 66.7% (Apartado 2.5.10). Además, el macroelectrolito M2 puede estabilizar y controlar el crecimiento de nanopartículas en soluciones coloidales obteniendo nanoestructuras con diferentes formas y tamaños debido a la presencia de los grupos carboxilatos y amina del anillo aromático. Como se mencionó anteriormente se probaron diferentes proporciones del macroelectrolito y la sal precursora. Sin embargo, las proporciones 1:1 y 3:1 fueron las que formaron NPs-Au anisotrópicas, mientras que para las NPs-Ag la proporción ideal fue 1:3

4.3.1 Formación de nanopartículas de Au utilizando un macroelectrolito con grupos piridino

Como se mencionó en la sección experimental, para analizar el efecto de la concentración del macroelectrolito sobre la formación y estabilización de las NPs-Au, se prepararon soluciones coloidales mezclando diferentes volúmenes de las soluciones del macroelectrolito y de la sal metálica. Se encontró que la proporción 1:3 no tiene la concentración adecuada de macroelectrolito como agente reductor y estabilizador, ya que, al estar en menor cantidad, el crecimiento de las nanopartículas no se pudo controlar, provocando la formación de agregados y posteriormente se observó la coalescencia de las nanopartículas formadas.

Por el contrario, las soluciones en proporción 1:1 y 3:1 mostraron resultados favorables en la formación de NPs. En la Figura 61 se muestra la evolución del espectro UV-Vis de la solución coloidal de nanopartículas de Au utilizando la proporción 1:1 macroelectrolito M2:HAuCl₄. Cabe resaltar que no se utilizó ningún agente reductor adicional. Al realizar la mezcla de M2 con el HAuCl₄ la solución no presentó cambios en el color y no se observó cambio en el espectro de UV-Vis durante 24 días. Sin embargo, el día 25 de reacción se observó que la banda de absorción atribuida a la resonancia de plasmón superficial (RPS) de NPs-Au se encuentra en 566 nm. Con el transcurso del tiempo de reacción se observó un incremento en la intensidad de la banda de RPS, lo cual se asocia al incremento en la concentración de nanopartículas de Au en la solución coloidal. La reacción de reducción terminó el día 35 de reacción, debido a que no se observó incremento en la intensidad en la banda RPS, y posteriormente las nanopartículas continuaron estables por varios meses, demostrado con su espectro UV-Vis.

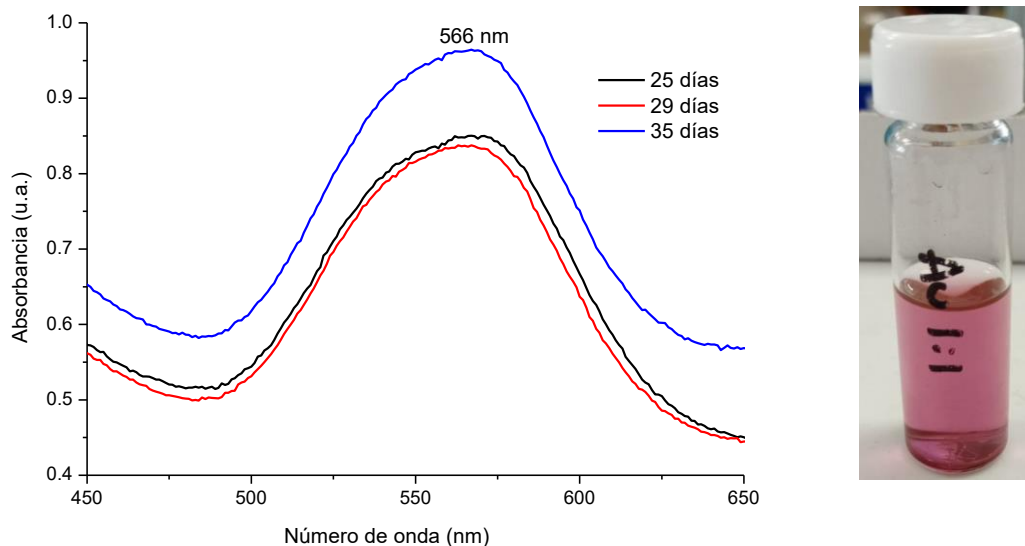


Figura 61. Evolución temporal del espectro UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito M2.

Las imágenes de TEM que se observan en la Figura 62 a) y 62 d) revelaron la obtención de nanoestructuras de Au con forma de decaedro, cilindros, platos hexagonales y triangulares con tamaño superior a 20 nm, como se observa más detalladamente en las ampliaciones b) y c). De acuerdo con el gráfico de distribución de forma de nanoestructuras anisotrópicas, los decaedros son las

nanoestructuras más abundantes. Los platos triangulares y los cilindros representan el 23 y 21%, respectivamente. La presencia de nanopartículas de diferentes tamaños contribuye a que la banda de RPS sea ancha como se aprecia en el espectro UV-Vis.

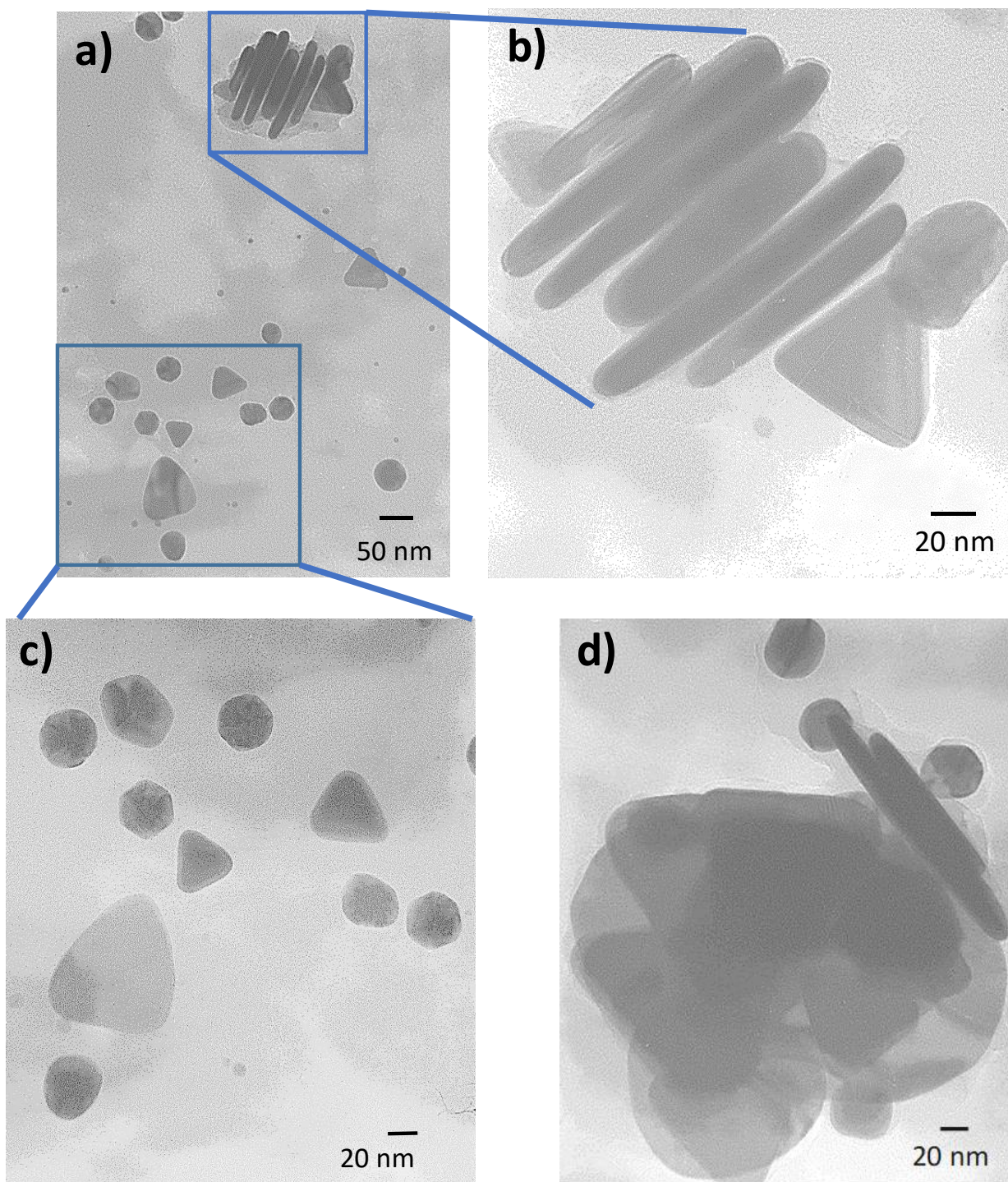


Figura 62. Imágenes de TEM de nanoestructuras de Au estabilizadas con el macroelectrolito M2 en medio acuoso a los 35 días de reacción.

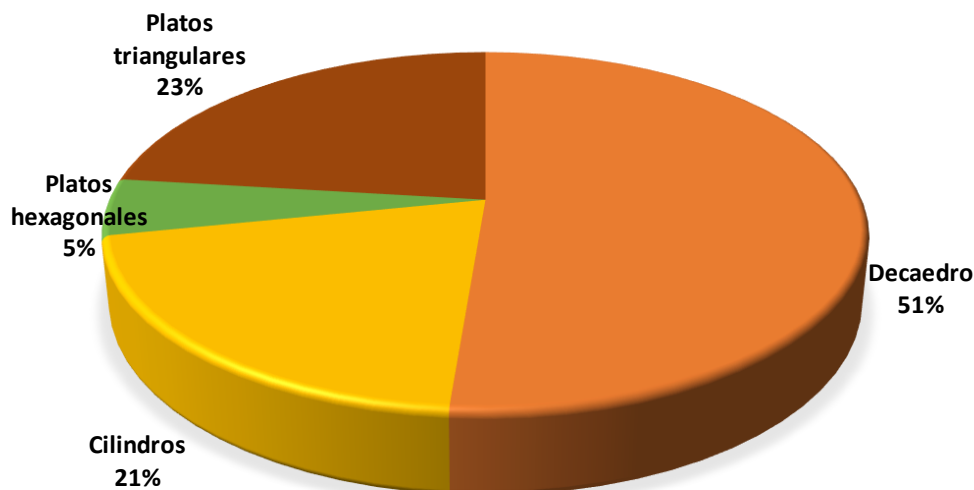


Figura 63. Distribución de formas de nanoestructuras anisotrópicas estabilizadas con M2.

En el caso de la síntesis de nanopartículas de Au utilizando la proporción 3:1, M2:HAuCl₄, la banda de absorción RPS de NPs-Au (Figura 64) fue observada a partir de los 4 días de reacción a una longitud de onda de 534 nm, la presencia de tal banda es evidencia de la formación de nanopartículas de Au e indica que el macroelectrolito es capaz de reducir a los iones Au³⁺ en un tiempo menor en comparación con la concentración 1:1, debido a que en este experimento hay una mayor cantidad de macroelectrolito y por lo tanto, la mayor concentración del grupo aldehído es capaz de reducir a los iones metálicos. La capacidad del macroelectrolito para controlar el tamaño y forma de las nanopartículas se ve influenciada por su concentración en la solución, ya que, al estar en menor cantidad, la velocidad de reducción de los iones Au³⁺ es lenta, lo que favorece el crecimiento. Sin embargo, la concentración del macroelectrolito es suficiente para llevar a cabo la estabilización de las nanopartículas metálicas. Con el transcurso del tiempo de reacción, la intensidad de la banda aumentó progresivamente, alcanzando la máxima absorción a los 35 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 y el proceso termina cuando se consumen todos los iones oro. 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-Au se mantiene constante durante el tiempo de reacción. Las nanopartículas permanecieron estables por varios meses, lo que significa que el

macroelectrolito logra inhibir la formación de agregados y el fenómeno de coalescencia.

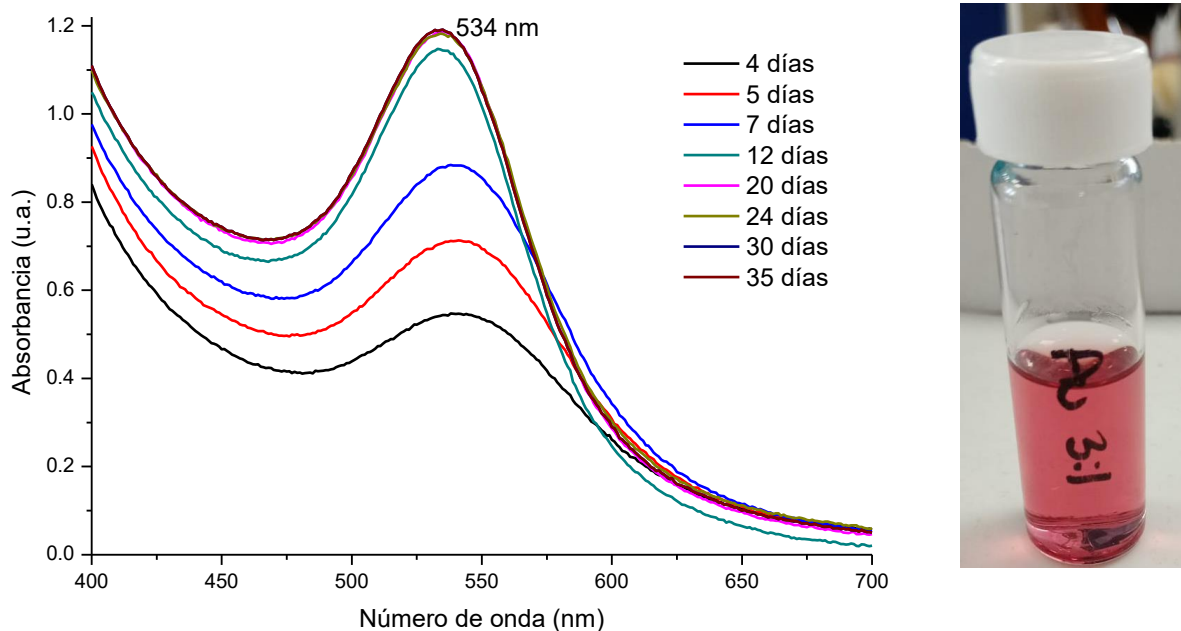


Figura 64. Evolución temporal del espectro UV-Vis de la solución coloidal de NPs-Au obtenidas con la relación 3:1, M2: HAuCl_4 .

La Figura 65 muestra las imágenes de TEM de las nanopartículas obtenidas con la proporción 3:1, M2: AuCl_4H . Las micrografías revelan la obtención de nanopartículas con forma de decaedros y platos triangulares con tamaño controlado. La mayor concentración del macroelectrolito permite el control del tamaño de las nanopartículas de Au, así como su forma. Mediante el análisis de las imágenes se encontró que el tamaño de las nanopartículas está entre 10 y 35 nm, con un tamaño promedio de 18 nm.

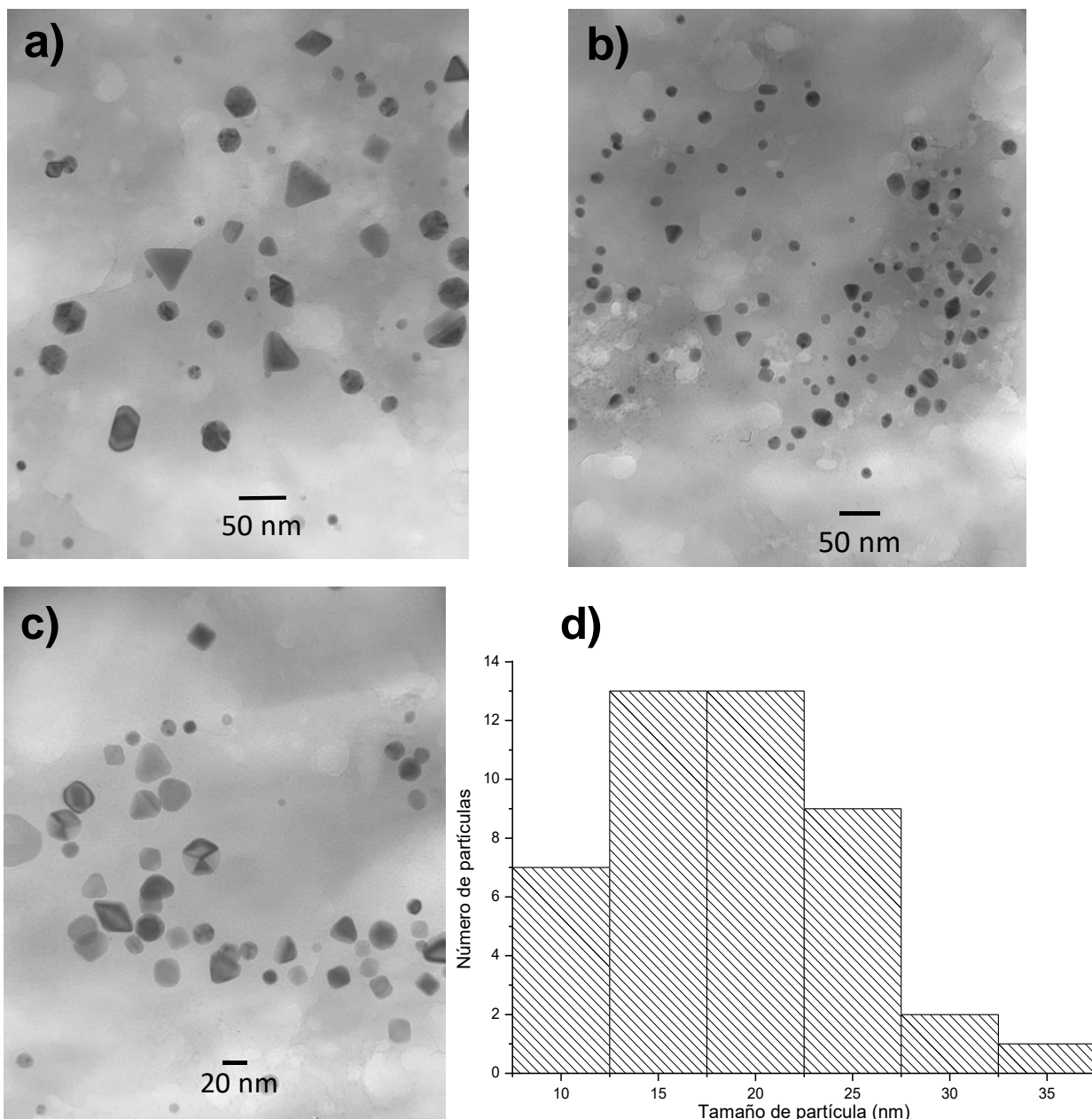


Figura 65. Imágenes de TEM e histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de Au en relación 3:1, M2: HAuCl₄.

4.3.2 Formación de nanopartículas de Ag utilizando un macroelectrolito con grupos piridino

El macroelectrolito M2 también se utilizó como agente reductor y estabilizador en la síntesis de nanopartículas de Ag. Para las NPs-Ag también se utilizaron 3 proporciones de M2:AgNO₃, la que resultó eficiente fue la proporción 1:3, es decir, la reducción de iones Ag⁺ requieren de menor cantidad de agente reductor para la

formación de NPs-Ag, lo que sugiere que el aumento en la concentración de agente reductor y estabilizador (M2) en las proporciones 1:1 y 3:1 provoca que las nanopartículas de plata coalescan y precipiten. La Figura 66 muestra los espectros UV-Vis de la solución coloidal del macroelectrolito M2 y AgNO_3 en proporción 1:3, la intensidad de la banda aumenta progresivamente con el tiempo de reacción lo que indica que el macroelectrolito continúa la reducción de los iones de plata Ag^+ y la concentración de NPs-Ag aumenta alcanzando su máximo valor a los 20 días, a partir de ese tiempo se mantuvo constante. La principal evidencia de la obtención de las NPs-Ag es la presencia de la banda de RPS en 476 nm. Después de 23 días, la banda de RPS mantuvo su posición en 476 nm, indicando que el tamaño promedio y la forma de las nanopartículas no cambian al transcurrir el tiempo de reacción alcanzando la concentración máxima de nanopartículas.

La caracterización por TEM reveló la obtención de nanopartículas con forma cuasiesférica y decaedros, con diámetro entre 17 y 69 nm. Sin embargo, el rango de tamaño de las NPs-Ag que predomina oscila de 17 a 29 nm.

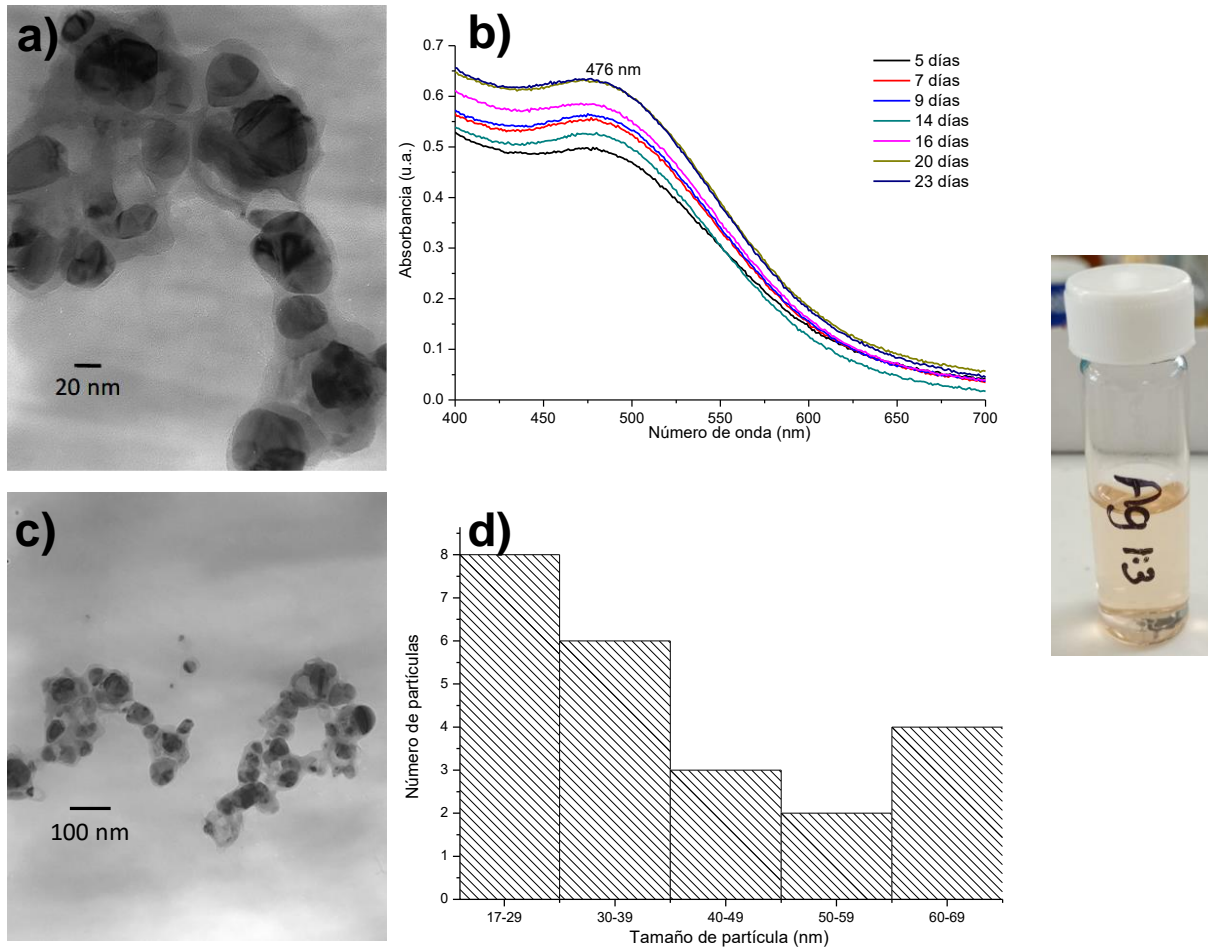


Figura 66. Evolución temporal de los espectros UV-Vis de las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag en relación 1:3, M2: AgNO₃.

4.4 Conclusiones

- Se sintetizaron nanopartículas de Au y Ag estables en soluciones coloidales acuosas utilizando el macroelectrolito hexakis(4-(1,3,5,5-tetra-(4-piridin)imino)1,3-difenoxi)ciclotrifosfaceno (M2). El macroelectrolito es capaz de reducir los iones de Au y Ag y estabilizar las nanopartículas en solución coloidal.
- Se analizó el efecto de la concentración del macroelectrolito en la síntesis de nanopartículas utilizando diferentes volúmenes de macroelectrolito y sal precursora. Las proporciones 1:1 y 3:1 fueron las que formaron NPs-Au, mientras que para las NPs-Ag la proporción ideal fue 1:3.
- Las imágenes de TEM revelaron que, utilizando la proporción 1:1 se obtienen nanopartículas de Au con forma de decaedro, cilindros, platos hexagonales y triangulares. En el caso de la proporción 3:1 se obtuvieron nanopartículas con forma de decaedros y platos triangulares con tamaño entre 10 y 35 nm.
- La caracterización por TEM de las NPs-Ag en proporción 1:3 reveló la obtención de nanopartículas con forma cuasiesférica y decaedros con tamaño entre 17 a 29 nm.
- Las nanopartículas obtenidas se mantuvieron estables en solución coloidal durante varios meses.

Anexos

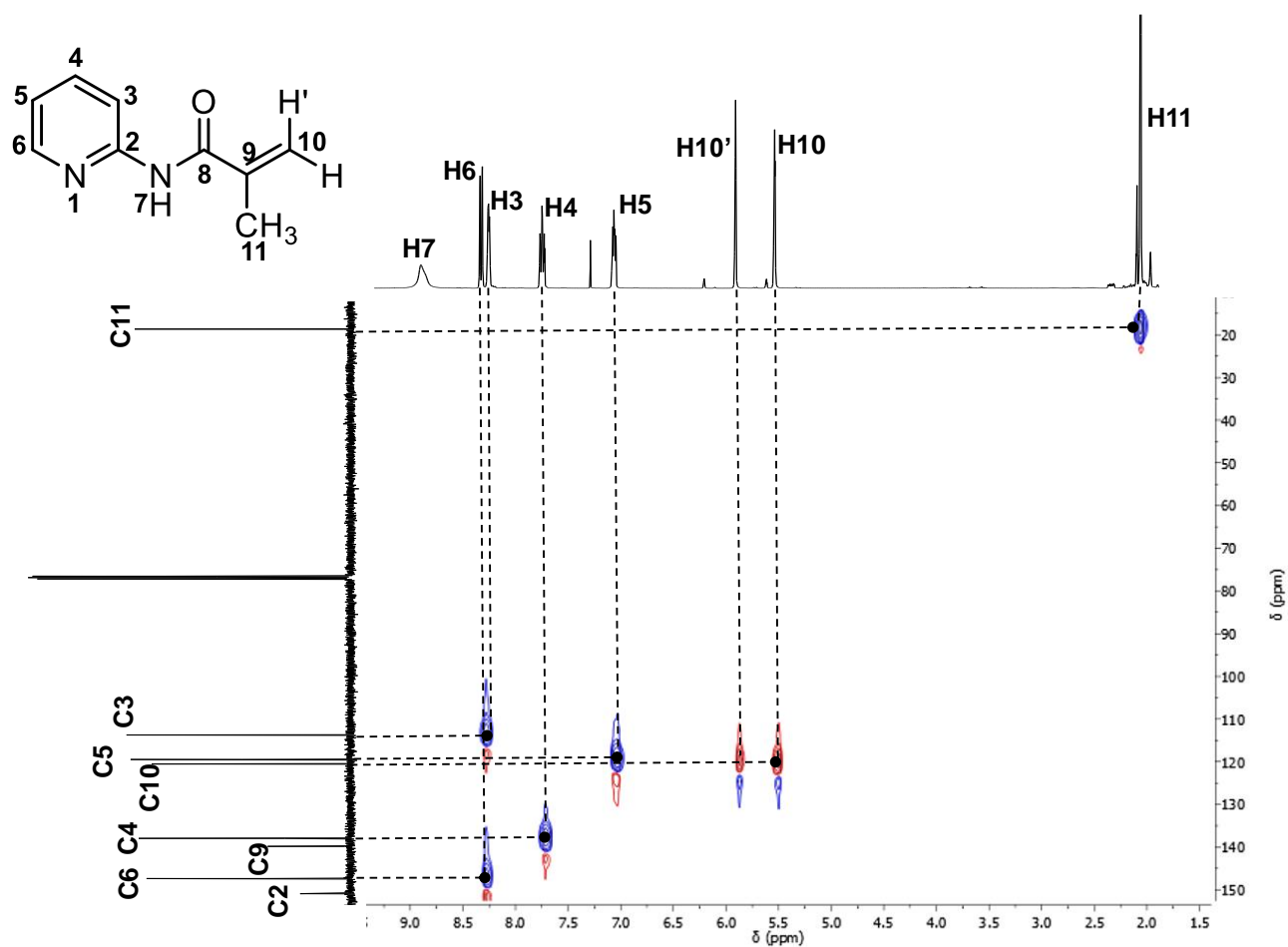


Figura A 1. Espectro HSQC del monómero 2MAAP. (CDCl₃, 100 MHz para ¹³C, 400 MHz para ¹H).

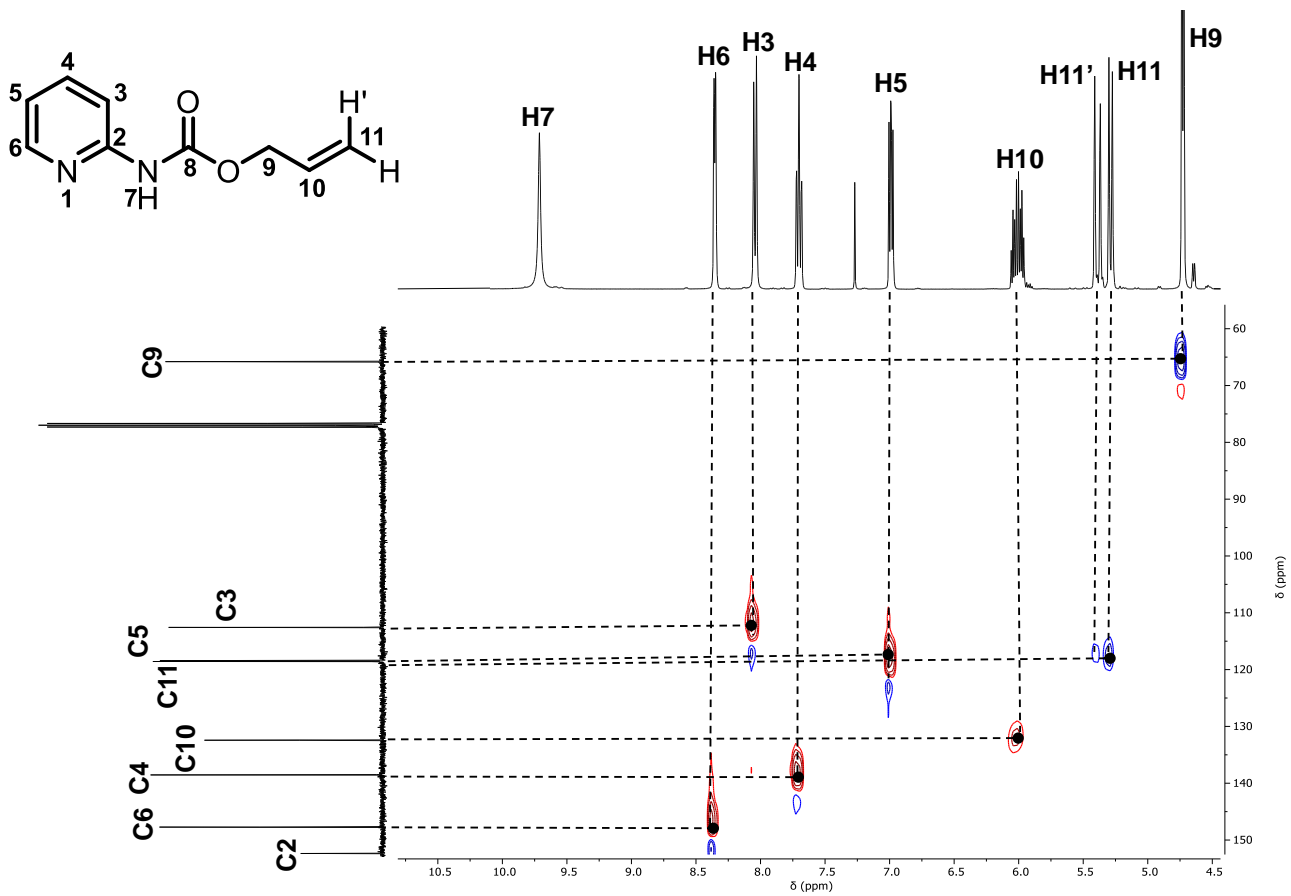


Figura A 2. Espectro HSQC del monómero 2APC. (CDCl_3 , 100 MHz para ^{13}C , 400 MHz para ^1H).

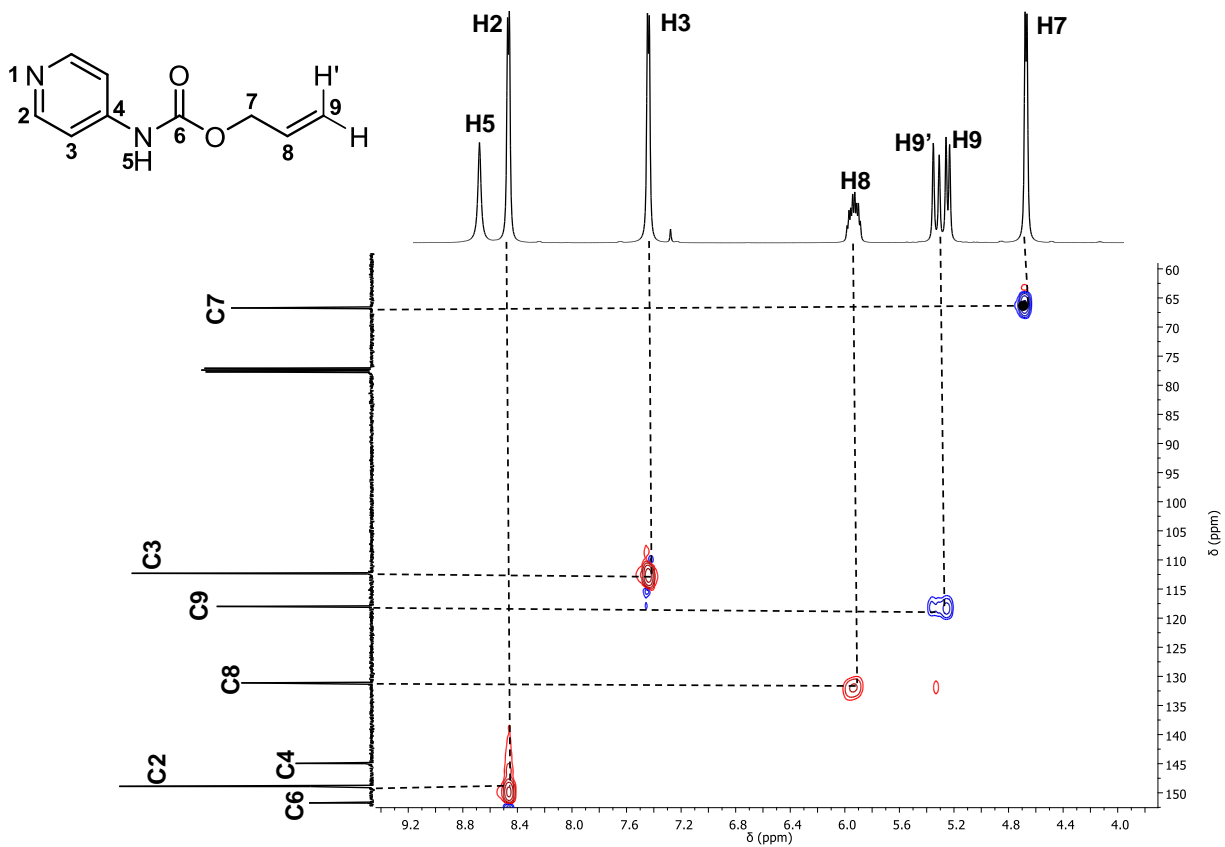


Figura A 3. Espectro HSQC del monómero 4APC. (CDCl₃, 100 MHz para ¹³C, 400 MHz para ¹H).

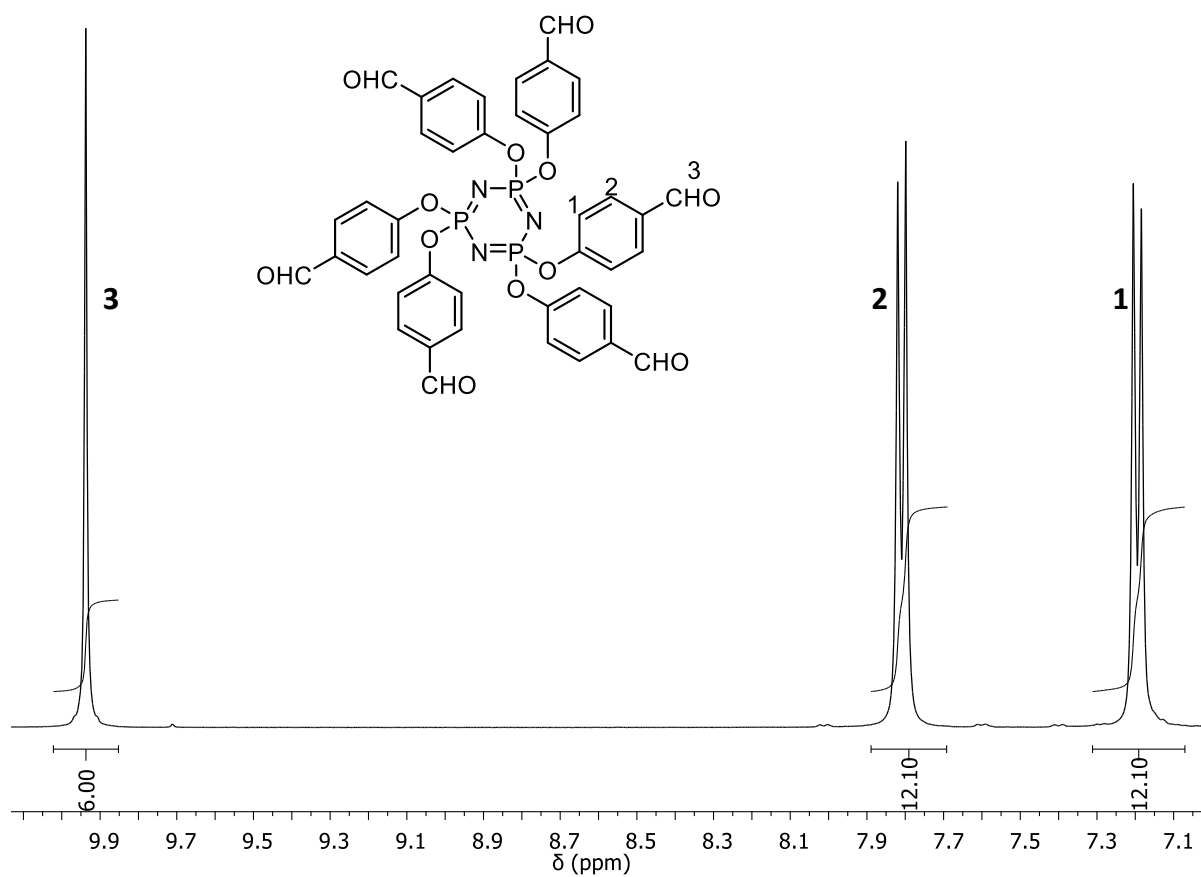


Figura A 4. Espectro de RMN-¹H a 400 MHz del macroelectrolito M1 hexakis(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno en CDCl₃.

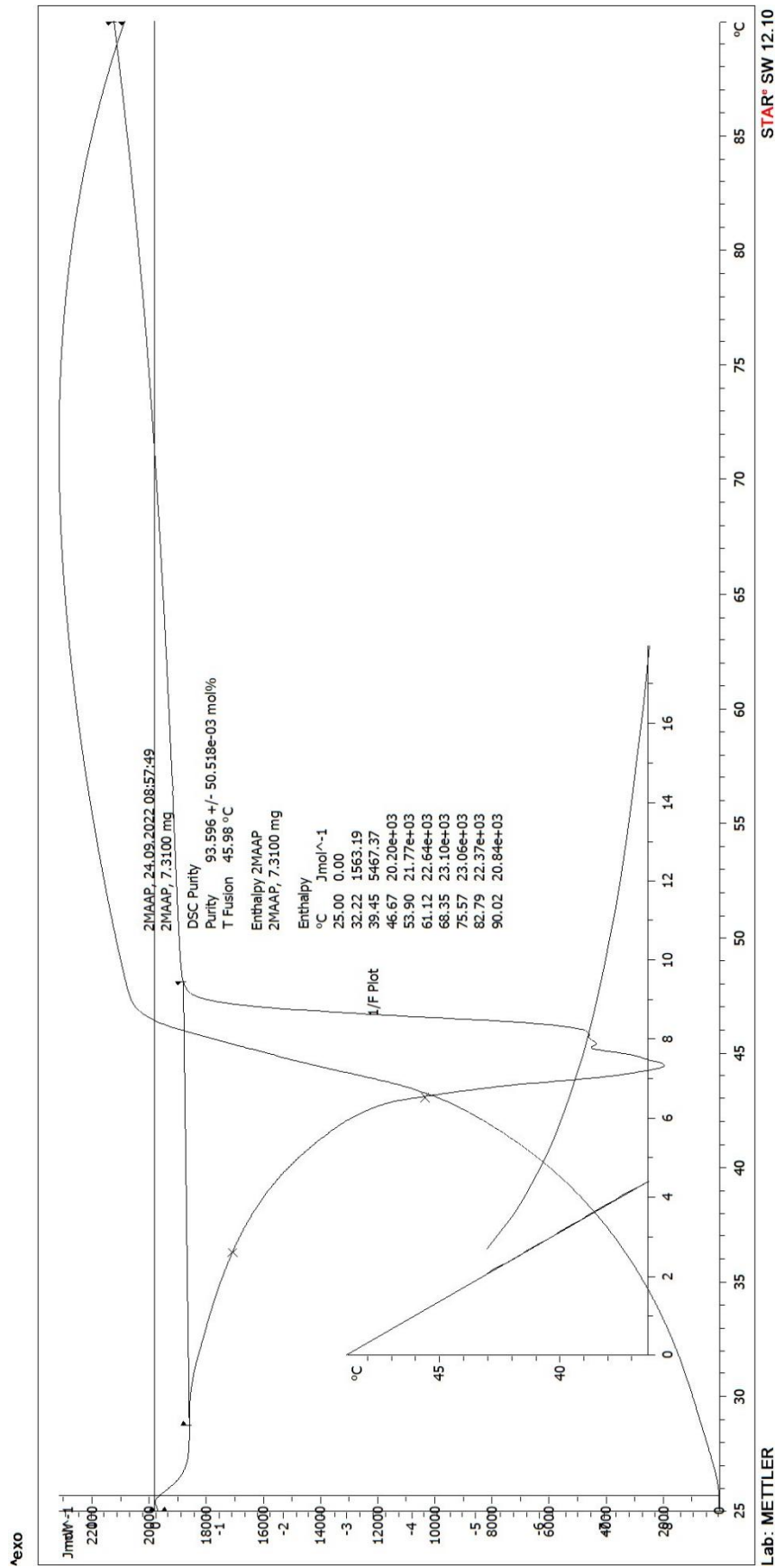


Figura A 5. DSC del monómero 2MAAP.

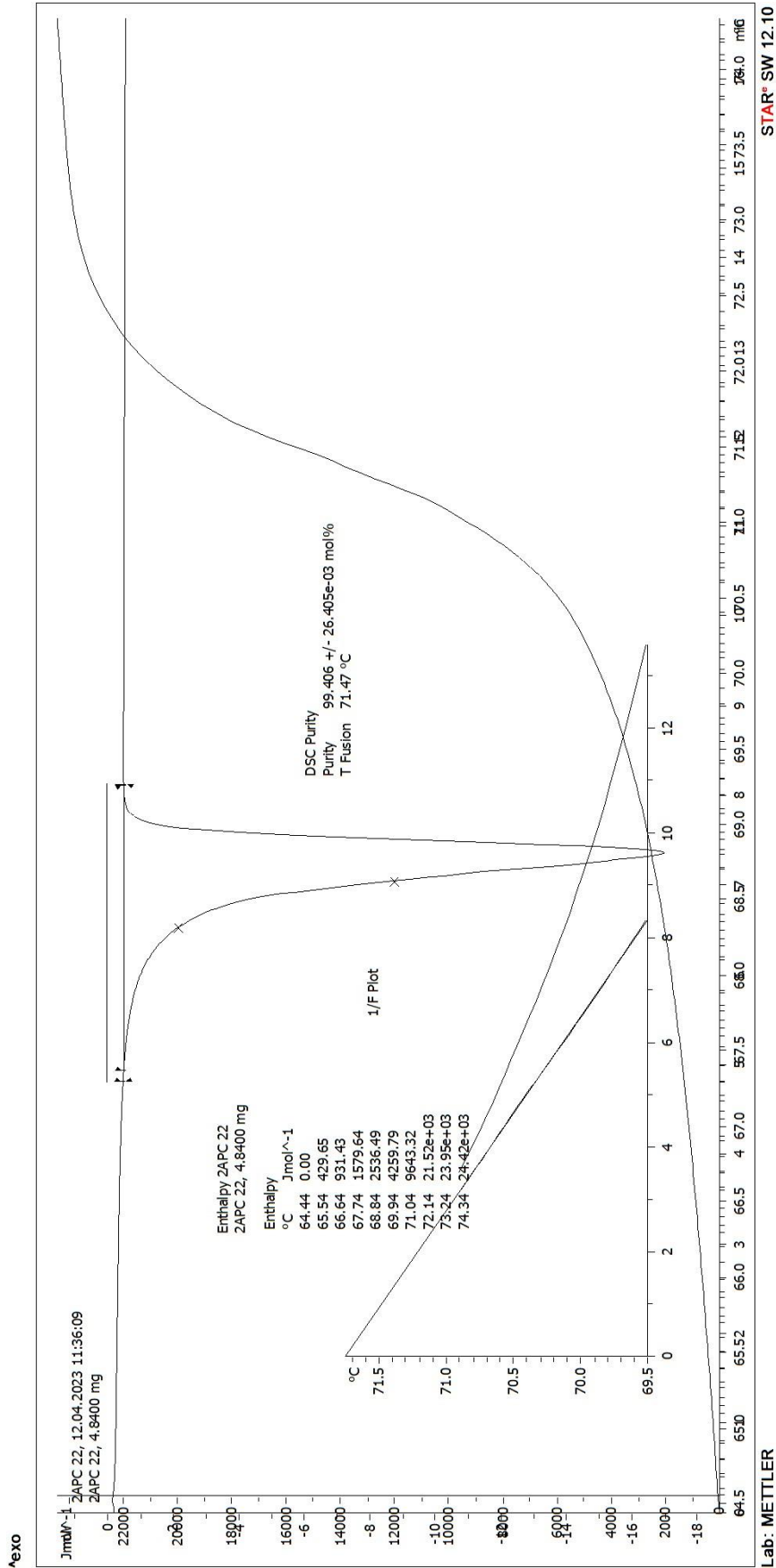


Figura A 6. DSC del monómero 2APC.

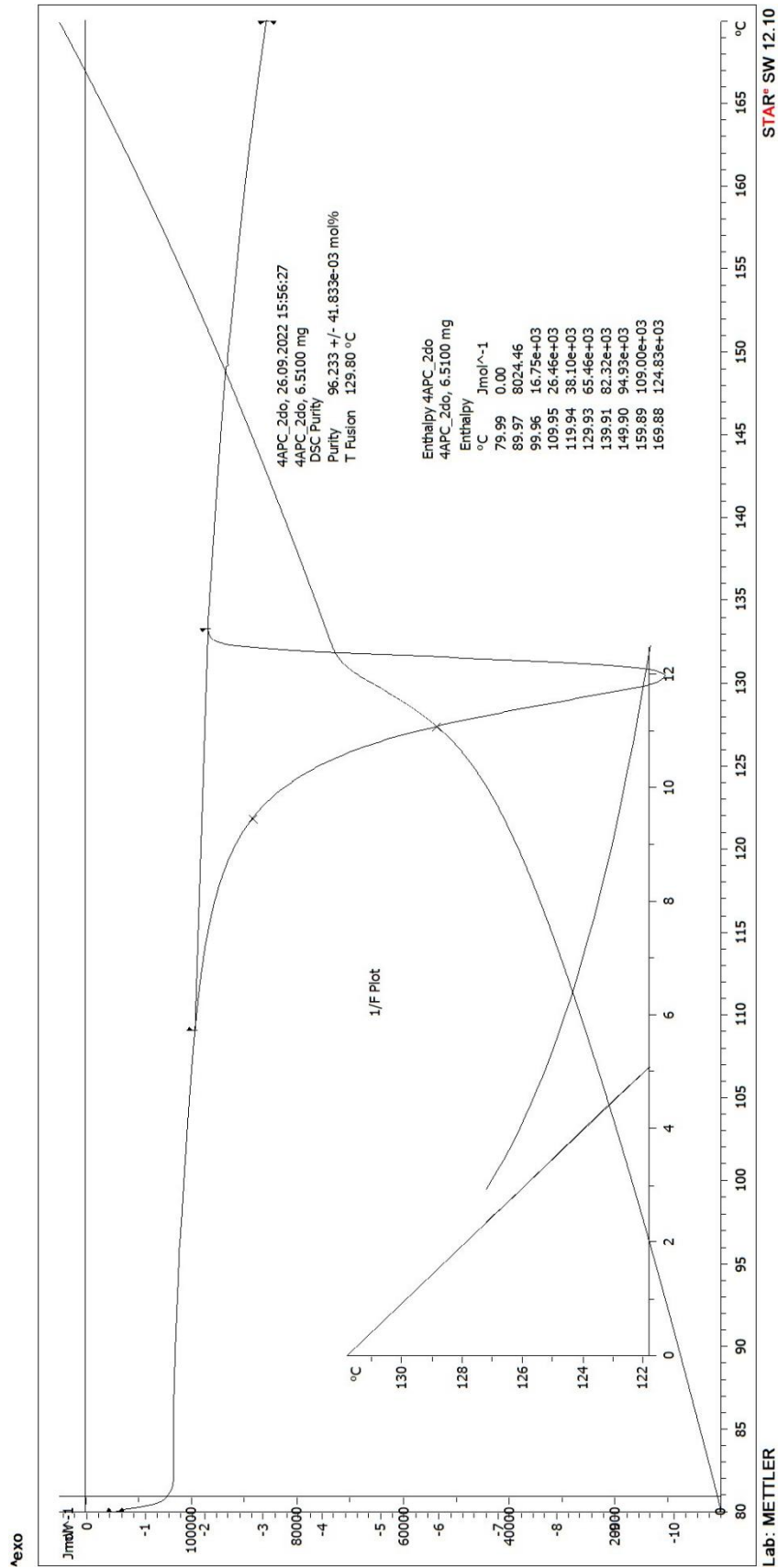


Figura A 7. DSC del monómero 4APC.

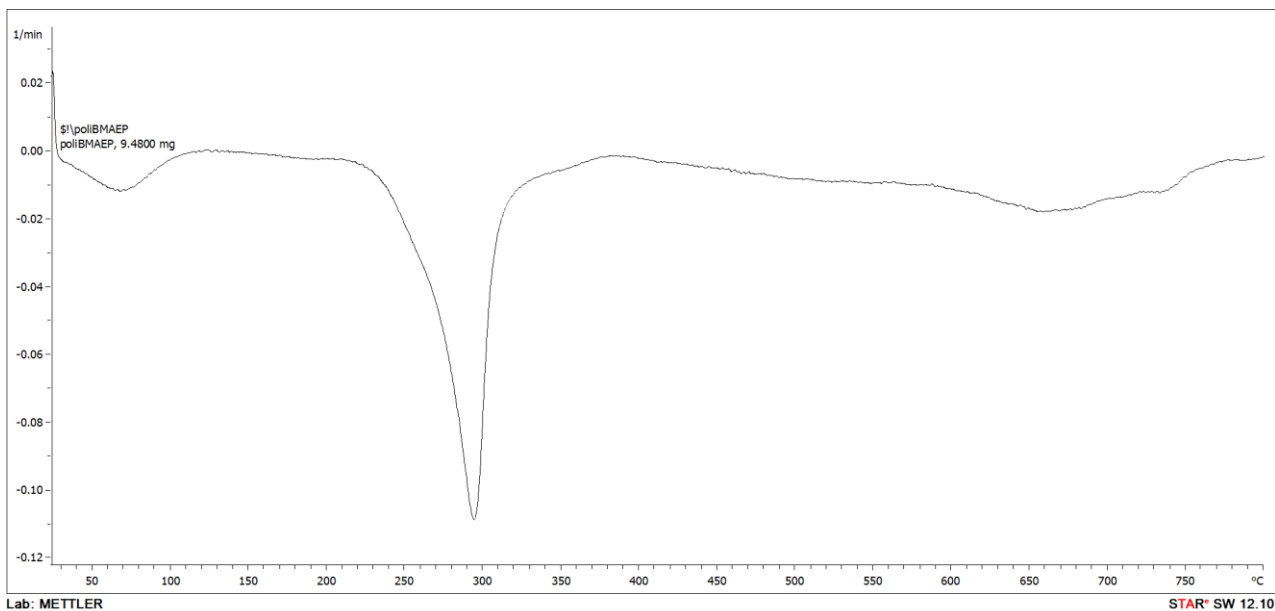


Figura A 8. Primera derivada del polielectrolito poli(BMAEP).

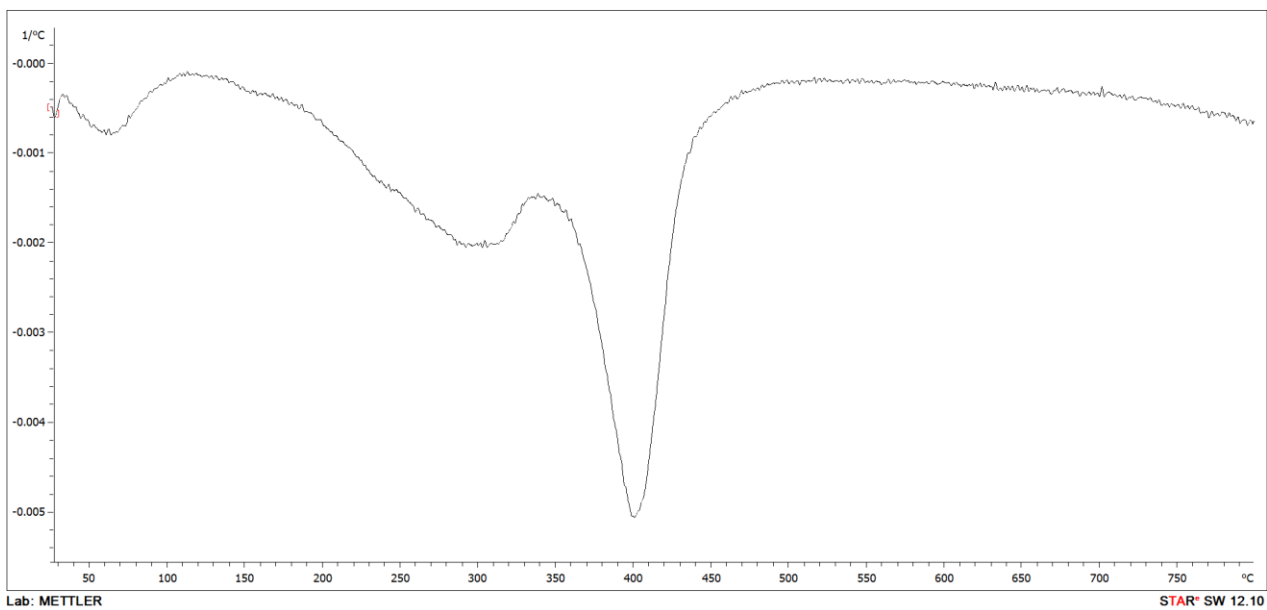


Figura A 9. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-2MAAP)

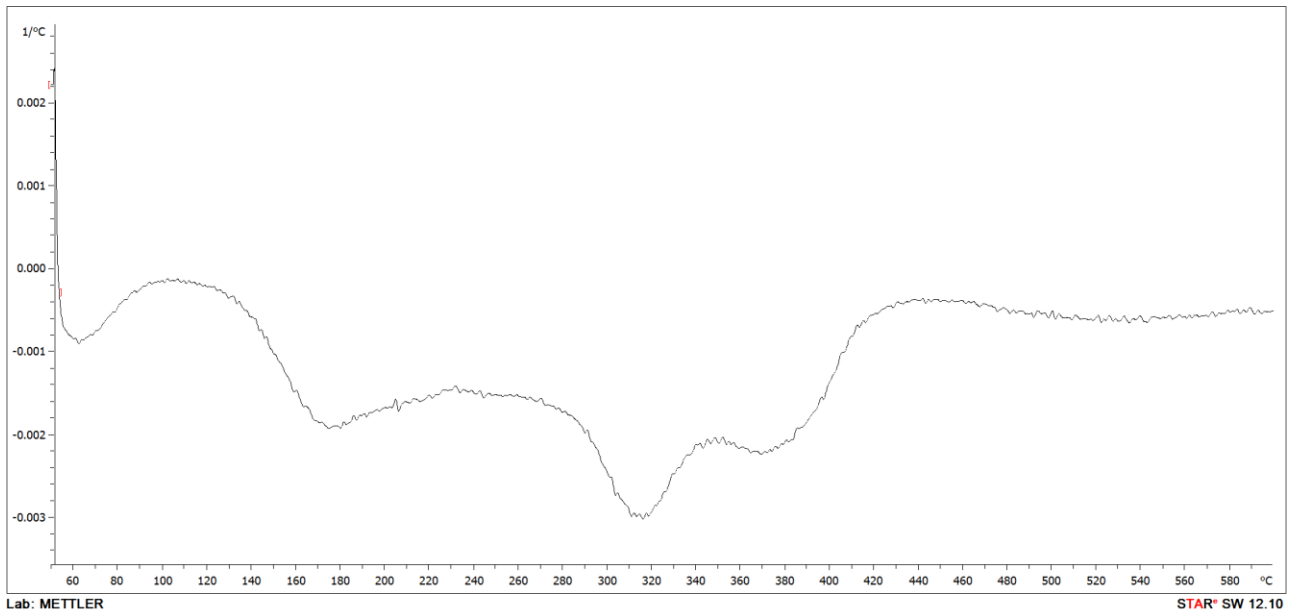


Figura A 10. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporcion 1:1.

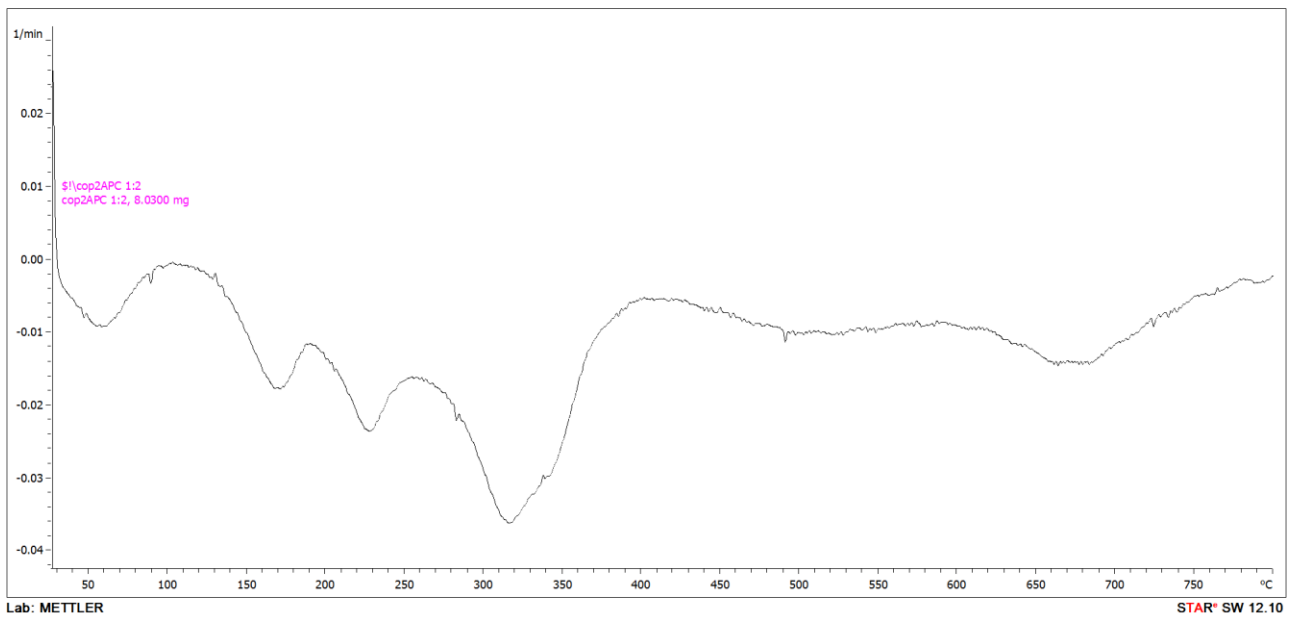


Figura A 11. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporcion 1:2.

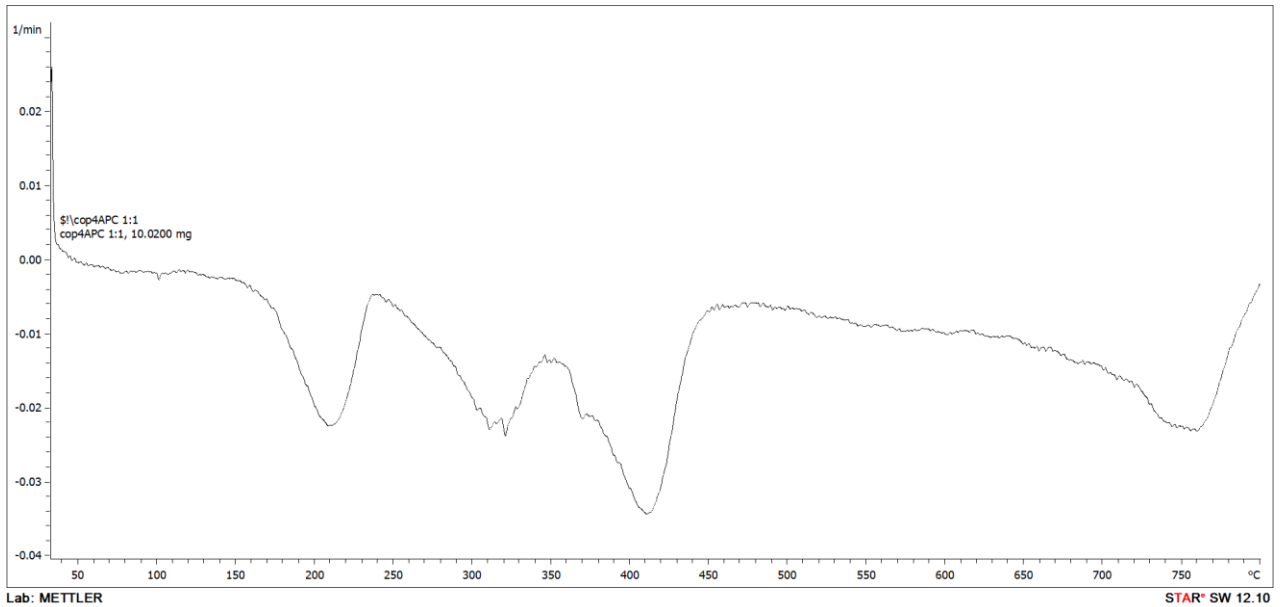


Figura A 12. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporcion 1:1.

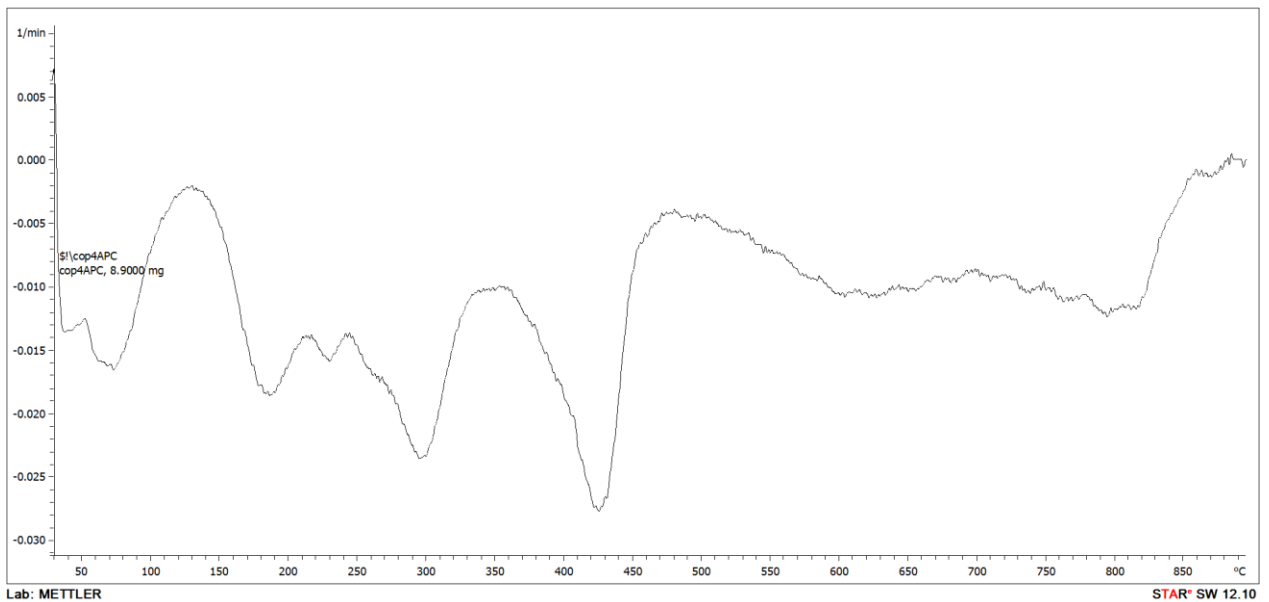


Figura A 13. Primera derivada del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) en proporcion 1:2.

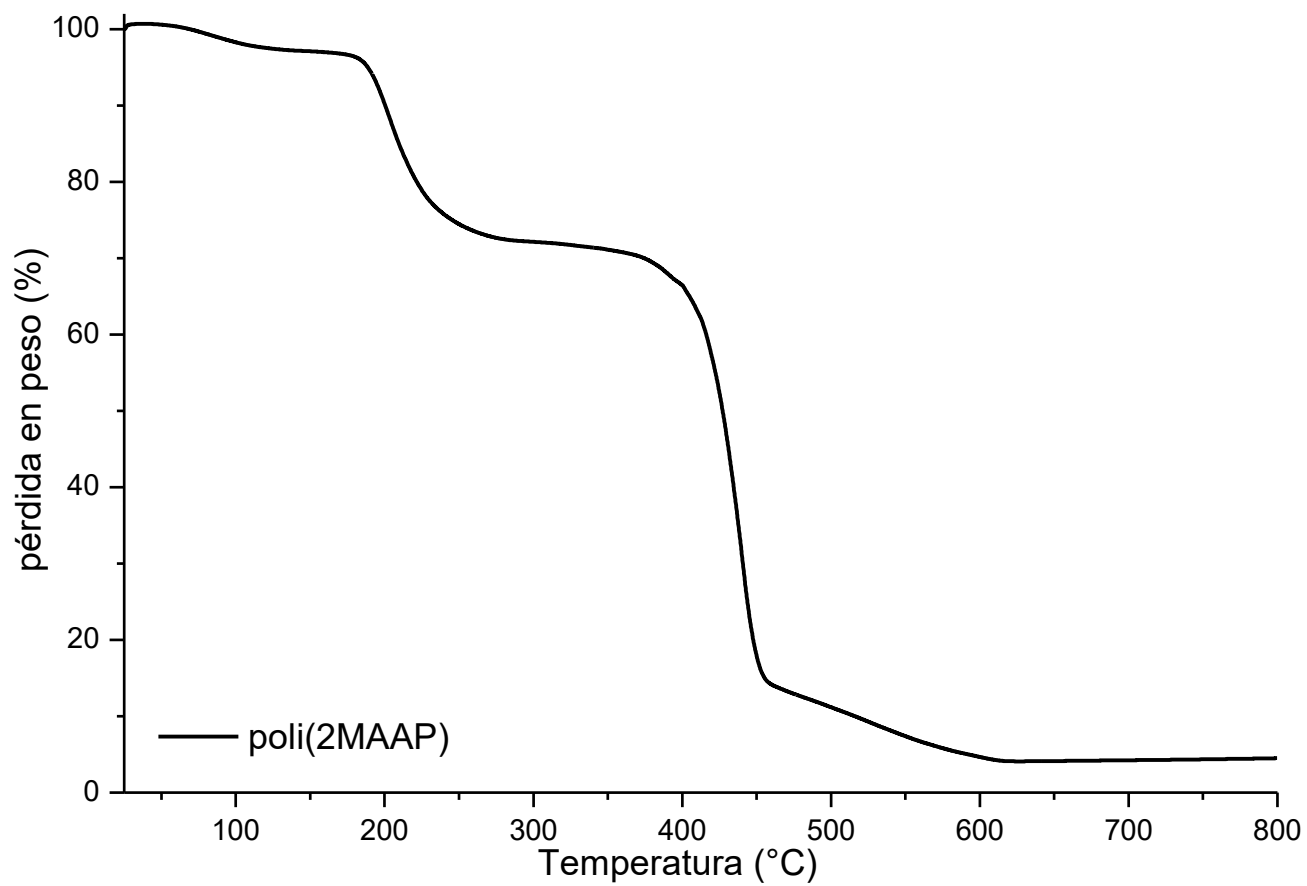


Figura A 14. TGA poli(2MAAP)

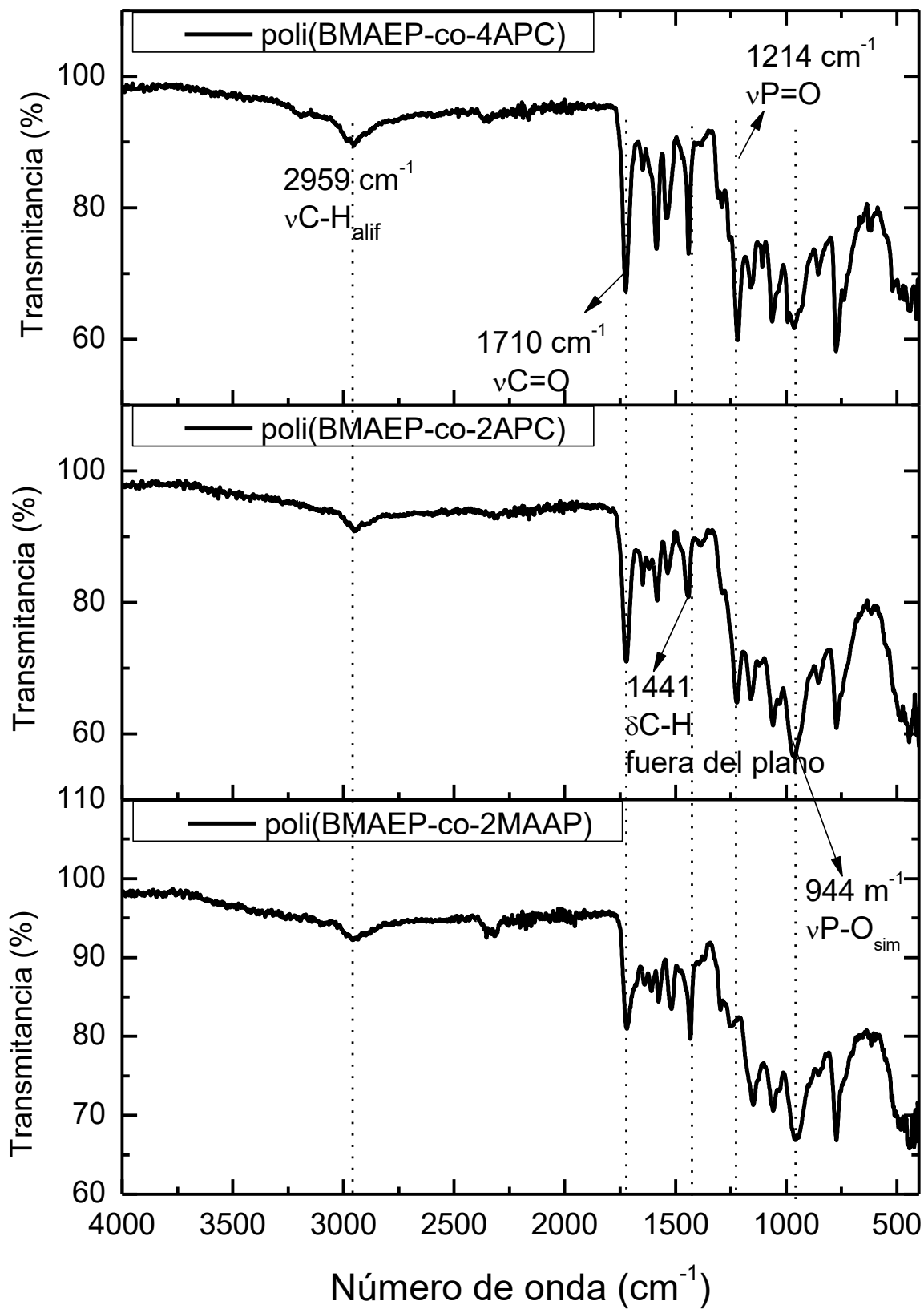


Figura A 15. Espectros FT-IR de los copolímeros poli(BMAEP-co-2MAAP), poli(BMAEP-co-2APC), poli(BMAEP-co-4APC).

Referencias

- (1) Hess, M.; Jones, R. G.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kratochvíl, P.; Kubisa, P.; Mormann, W.; Stepto, R.; Tabak, D.; Vohlídal, J. Terminology of Polymers Containing Ionizable or Ionic Groups and of Polymers Containing Ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry* **2006**, *78* (11), 2067–2074.
- (2) Budd, P. M. Polyelectrolytes. *Comprehensive polymer science* **1989**, 215–228.
- (3) Peyratout, C.; Donath, E.; Daehne, L. Electrostatic Interactions of Cationic Dyes with Negatively Charged Polyelectrolytes in Aqueous Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, *142* (1), 51–57.
- (4) Wang, L.; Zhang, J.; Wang, A. Fast Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Chitosan-g-Poly (Acrylic Acid)/Attapulгите Composite. *Desalination* **2011**, *266* (1–3), 33–39.
- (5) Chremos, A.; Douglas, J. F. Polyelectrolyte Association and Solvation. *The Journal of chemical physics* **2018**, *149* (16), 163305.
- (6) Kroschwitz, J. I.; Mark, H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. *(No Title)* **2003**.
- (7) Jaeger, W.; Bohrisch, J.; Laschewsky, A. Synthetic Polymers with Quaternary Nitrogen Atoms—Synthesis and Structure of the Most Used Type of Cationic Polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35* (5), 511–577.
- (8) Laschewsky, A. Recent Trends in the Synthesis of Polyelectrolytes. *Current opinion in colloid & interface science* **2012**, *17* (2), 56–63.
- (9) Jiang, H.; Taranekar, P.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. Conjugated Polyelectrolytes: Synthesis, Photophysics, and Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (24), 4300–4316.

- (10) Caldera-Villalobos, M.; García-Serrano, J.; Peláez-Cid, A.; Herrera-González, A. M. Polyelectrolytes with Sulfonate Groups Obtained by Chemical Modification of Chitosan Useful in Green Synthesis of Au and Ag Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134* (38), 45240.
- (11) Viinikanoja, A.; Lukkari, J.; Ääritalo, T.; Laiho, T.; Kankare, J. Phosphonic Acid Derivatized Polythiophene: A Building Block for Metal Phosphonate and Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2003**, *19* (7), 2768–2775.
- (12) Rosca, C.; Novac, O.; Lisa, G.; Ionel Popa, M. Polyelectrolyte Complexes of Chitosan with Dextran Sulphate. Synthesis and Characterization. *Cellulose Chemistry and Technology* **2011**, *45* (3), 185.
- (13) García-Serrano, J.; Herrera, A.; Pérez-Moreno, F.; Valdez, M.; Pal, U. Synthesis of Novel Ionic Polymers Containing Arsonic Acid Group. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, *44* (11), 1627–1634.
- (14) Chen, N.; Lee, Y. M. Anion Exchange Polyelectrolytes for Membranes and Ionomers. *Progress in Polymer Science* **2021**, *113*, 101345.
- (15) Zhu, T.; Xu, S.; Rahman, A.; Dogdibegovic, E.; Yang, P.; Pageni, P.; Kabir, M. P.; Zhou, X.; Tang, C. Cationic Metallo-polyelectrolytes for Robust Alkaline Anion-exchange Membranes. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (9), 2388–2392.
- (16) Eduok, U.; Szpunar, J.; Ebenso, E. Superhydrophobic Antibacterial Polymer Coatings. In *Superhydrophobic Polymer Coatings*; Elsevier, 2019; pp 245–279.
- (17) Barros, J.; Dias, A.; Rodrigues, M. A.; Pina-Vaz, C.; Lopes, M. A.; Pina-Vaz, I. Antibiofilm and Antimicrobial Activity of Polyethylenimine: An Interesting Compound for Endodontic Treatment. *The journal of contemporary dental practice* **2015**, *16* (6), 427–432.
- (18) Samal, S. K.; Dash, M.; Van Vlierberghe, S.; Kaplan, D. L.; Chiellini, E.; Van Blitterswijk, C.; Moroni, L.; Dubruel, P. Cationic Polymers and Their Therapeutic Potential. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (21), 7147–7194.

- (19) Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Gutiérrez-Pérez, R.; Herrera, A. M. New O-and p-Methacryloylaminophenylarsonic Monomers. Useful Building Units for Water-Soluble Polymeric and Nonlinear Optical Materials. *Designed Monomers and Polymers* **2000**, 3 (2), 155–160.
- (20) Montalvo Sierra, M. I.; Herrera González, A. M. Síntesis y caracterización del nuevo monómero ácido o-acrililaminofenilarsénico (o-AAFA) y los polímeros poli(o-AAFA) y poli(o-AAFA-co-ácido metacrílico) y demostrar sus aplicaciones en la recuperación del ión Cu^{2+n} , Instituto Tecnológico de Pachuca, Pachuca, 2002.
- (21) Ocampo-Fernández, M.; Herrera, A. M.; Méndez-Bautista, T.; García-Serrano, J. Synthesis and Characterization of Diethyl-p-Vinylbenzyl Phosphonate Monomer: Precursor of Ion Exchange Polymers for Fuel Cells. *Superficies y vacío* **2009**, 22 (3), 06–10.
- (22) Herrera-González, A. M.; Caldera-Villalobos, M.; Bocardo-Tovar, P.; García-Serrano, J. Synthesis of Gold Colloids Using Polyelectrolytes and Macroelectrolytes Containing Arsonic Moieties. *Colloid and Polymer Science* **2018**, 296, 961–969.
- (23) de Albuquerque, P. P. A. C.; Rodrigues, E. C.; Schneider, L. F.; Moraes, R. R.; Cesar, P. F.; Rodrigues Filho, L. E. Effect of an Acidic Sodium Salt on the Polymerization Behavior of Self-Adhesive Resin Cements Formulated with Different Adhesive Monomers. *Dental Materials* **2018**, 34 (9), 1359–1366.
- (24) Alternativas biológicas de lixiviados producidos, e. V. 9.. *Globalización y Desarrollo Sostenible* 117.
- (25) Shende, R.; Mahajani, V. Wet Oxidative Regeneration of Activated Carbon Loaded with Reactive Dye. *Waste Management* **2002**, 22 (1), 73–83.
- (26) Quan, X.; Liu, X.; Bo, L.; Chen, S.; Zhao, Y.; Cui, X. Regeneration of Acid Orange 7-Exhausted Granular Activated Carbons with Microwave Irradiation. *Water Research* **2004**, 38 (20), 4484–4490.

- (27) Agudelo, E. A.; Gaviria-Restrepo, L. F.; Barrios-Ziolo, L. F.; Cardona-Gallo, S.-A. Techniques to Determine Toxicity in Industrial Wastewater Contaminated with Dyes and Pigments. *Dyna* **2018**, *85* (207), 316–327.
- (28) Panic, V. V.; Madzarevic, Z. P.; Volkov-Husovic, T.; Velickovic, S. J. Poly (Methacrylic Acid) Based Hydrogels as Sorbents for Removal of Cationic Dye Basic Yellow 28: Kinetics, Equilibrium Study and Image Analysis. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *217*, 192–204.
- (29) Pandey, S.; Mishra, S. B. Sol–Gel Derived Organic–Inorganic Hybrid Materials: Synthesis, Characterizations and Applications. *Journal of sol-gel science and technology* **2011**, *59*, 73–94.
- (30) Makhado, E.; Pandey, S.; Nomngongo, P. N.; Ramontja, J. 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. *Journal of colloid and interface science* **2018**, *513*, 700–714.
- (31) Zhao, F.; Repo, E.; Yin, D.; Meng, Y.; Jafari, S.; Sillanpää, M. EDTA-Cross-Linked β -Cyclodextrin: An Environmentally Friendly Bifunctional Adsorbent for Simultaneous Adsorption of Metals and Cationic Dyes. *Environmental Science & Technology* **2015**, *49* (17), 10570–10580.
- (32) Zhao, F.; Repo, E.; Yin, D.; Chen, L.; Kalliola, S.; Tang, J.; Iakovleva, E.; Tam, K. C.; Sillanpää, M. One-Pot Synthesis of Trifunctional Chitosan-EDTA- β -Cyclodextrin Polymer for Simultaneous Removal of Metals and Organic Micropollutants. *Scientific reports* **2017**, *7* (1), 1–14.
- (33) Euvrard, É.; Morin-Crini, N.; Druart, C.; Bugnet, J.; Martel, B.; Cosentino, C.; Moutarlier, V.; Crini, G. Cross-Linked Cyclodextrin-Based Material for Treatment of Metals and Organic Substances Present in Industrial Discharge Waters. *Beilstein journal of organic chemistry* **2016**, *12* (1), 1826–1838.
- (34) Li, Q.; Yue, Q.-Y.; Su, Y.; Gao, B.-Y.; Fu, L. Cationic Polyelectrolyte/Bentonite Prepared by Ultrasonic Technique and Its Use as Adsorbent for Reactive Blue K-GL Dye. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *147* (1–2), 370–380.

- (35) Merline, D. J.; Vukusic, S.; Abdala, A. A. Melamine Formaldehyde: Curing Studies and Reaction Mechanism. *Polymer journal* **2013**, *45* (4), 413–419.
- (36) Wang, Y.; Xie, Y.; Zhang, Y.; Tang, S.; Guo, C.; Wu, J.; Lau, R. Anionic and Cationic Dyes Adsorption on Porous Poly-Melamine-Formaldehyde Polymer. *Chemical Engineering Research and Design* **2016**, *114*, 258–267.
- (37) Tan, M. X.; Sum, Y. N.; Ying, J. Y.; Zhang, Y. A Mesoporous Poly-Melamine-Formaldehyde Polymer as a Solid Sorbent for Toxic Metal Removal. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (11), 3254–3259.
- (38) Anil, I.; Gunday, S. T.; Bozkurt, A.; Alagha, O. Design of Crosslinked Hydrogels Comprising Poly (Vinylphosphonic Acid) and Bis [2-(Methacryloyloxy) Ethyl] Phosphate as an Efficient Adsorbent for Wastewater Dye Removal. *Nanomaterials* **2020**, *10* (1), 131.
- (39) Nakhjiri, M. T.; Bagheri Marandi, G.; Kurdtabar, M. Effect of Bis [2-(Methacryloyloxy) Ethyl] Phosphate as a Crosslinker on Poly (AAm-Co-AMPS)/Na-MMT Hydrogel Nanocomposite as Potential Adsorbent for Dyes: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Study. *Journal of Polymer Research* **2018**, *25*, 1–19.
- (40) Wu, Z.; Wang, X.; Yao, J.; Zhan, S.; Li, H.; Zhang, J.; Qiu, Z. Synthesis of Polyethyleneimine Modified CoFe₂O₄-Loaded Porous Biochar for Selective Adsorption Properties towards Dyes and Exploration of Interaction Mechanisms. *Separation and Purification Technology* **2021**, *277*, 119474.
- (41) Song, J.; Wang, Y.; Qiu, J. High Adsorption Performance of Methyl Blue from Aqueous Solution Using Hyper-Branched Polyethyleneimine Grafted MWCNTs as an Adsorbent. *ES Materials & Manufacturing* **2018**, *3* (3), 29–37.
- (42) Zhang, J.; Ma, C.; Li, H.; Wang, X.; Ning, F.; Kang, M.; Qiu, Z. Polyethyleneimine Modified Magnetic Microcrystalline Cellulose for Effective Removal of Congo Red: Adsorption Properties and Mechanisms. *Fibers and polymers* **2021**, *22*, 1580–1593.
- (43) Albarracín, J. P. Nanociencias y nanotecnologías. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas No 4* 65.

- (44) Zhu, B.; Meng, J.; Gao, Y. Equilibrium Shape of Metal Nanoparticles under Reactive Gas Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (10), 5629–5634.
- (45) Vidotti, M.; Carvalhal, R. F.; Mendes, R. K.; Ferreira, D.; Kubota, L. T. Biosensors Based on Gold Nanostructures. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 3–20.
- (46) Yu, S.-Y.; Chen, Y.-J.; Liaw, J.-W. Faraday-Tyndall Effect of Gold Colloids; IEEE, 2015; pp 1–3.
- (47) Herrera-González, A. M.; Caldera-Villalobos, M.; García-Serrano, J.; Reyes-Ángeles, M. Green Synthesis of Colloidal Metallic Nanoparticles Using Polyelectrolytes for Biomedical Applications. *Nanobiomaterial Engineering: Concepts and Their Applications in Biomedicine and Diagnostics* **2020**, 91–108.
- (48) Pal, A.; Shah, S.; Devi, S. Synthesis of Au , Ag and Au – Ag Alloy Nanoparticles in Aqueous Polymer Solution. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects* **2007**, *302*, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.01.054>.
- (49) Nomoto, A.; Kido, A.; Kakiuchi, K.; Mitani, I.; Tatsumi, M.; Ogawa, A. Hydrophilic Polymer Supported Nanoparticles Prepared from Samarium Trichloride and Lanthanum Trichloride. *Research on Chemical Intermediates* **2009**, *35*, 1027–1032. <https://doi.org/10.1007/s11164-009-0084-y>.
- (50) My, T.; Dang, D.; Tuyet, T.; Le, T.; Fribourg-Blanc, E. Synthesis and Optical Properties of Copper Nanoparticles Prepared by a Chemical. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *2*, 015009. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/1/015009>.
- (51) Pan, D.; Schirra, C. O.; Senpan, A.; Schmieder, A. H.; Stacy, A. J.; Roessl, E.; Thran, A.; Wickline, S. A.; Proska, R.; Lanza, G. M. An Early Investigation of Ytterbium Nanocolloids for Selective and Quantitative “Multicolor” Spectral CT Imaging. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 3364–3370. <https://doi.org/10.1021/nn300392x>.

- (52) Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Snoeck, E.; Verelst, M.; Cedex, T.; Respaud, M.; Broto, J. Synthesis of Nickel Nanoparticles . Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly (Vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties Attracting Increasing Interest , Because They May Differ Surface or Quantum Size Effects . 1 Howeve. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 526–529.
- (53) Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Urbina, R. H.; Silvert, P. Synthesis of Monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir Nanoparticles in Ethylene Glycol. **2000**, *11* (8), 1277–1284.
- (54) Choukroun, R.; Caro, D. De; Chaudret, B.; Snoeck, E. H -Induced Structural Evolution in Non-Crystalline Rhodium 2 Nanoparticles. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25* (4), 525–527.
- (55) García-Serrano, J.; Pal, U.; Herrera, A. M.; Salas, P.; Angeles-Chavez, C. One-Step “Green” Synthesis and Stabilization of Au and Ag Nanoparticles Using Ionic Polymers. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (16), 5146–5153.
- (56) Dong, J.; Carpinone, P. L.; Pyrgiotakis, G.; Demokritou, P.; Moudgil, B. M. Synthesis of Precision Gold Nanoparticles Using Turkevich Method. *KONA Powder and Particle Journal* **2020**, *37*, 224–232.
- (57) Becker, R.; Liedberg, B.; Käll, P.-O. CTAB Promoted Synthesis of Au Nanorods–Temperature Effects and Stability Considerations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *343* (1), 25–30.
- (58) Ajnai, G.; Chiu, A.; Kan, T.; Cheng, C.-C.; Tsai, T.-H.; Chang, J. Trends of Gold Nanoparticle-Based Drug Delivery System in Cancer Therapy. *Journal of Experimental & Clinical Medicine* **2014**, *6* (6), 172–178.
- (59) Liu, X.; Li, W.-J.; Li, L.; Yang, Y.; Mao, L.-G.; Peng, Z. A Label-Free Electrochemical Immunosensor Based on Gold Nanoparticles for Direct Detection of Atrazine. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *191*, 408–414.
- (60) Xia, F.; Zuo, X.; Yang, R.; Xiao, Y.; Kang, D.; Vallée-Bélisle, A.; Gong, X.; Yuen, J. D.; Hsu, B. B.; Heeger, A. J. Colorimetric Detection of DNA, Small Molecules, Proteins, and Ions Using Unmodified Gold Nanoparticles and Conjugated

- Polyelectrolytes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107* (24), 10837–10841.
- (61) Kretschmer, F.; Mansfeld, U.; Hoeppener, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. Tunable Synthesis of Poly (Ethylene Imine)–Gold Nanoparticle Clusters. *Chemical Communications* **2014**, *50* (1), 88–90.
- (62) Lee, J.-H.; Park, B.-S.; Ghang, H.-G.; Song, H.; Yang, S. Y. Nano-Protrusive Gold Nanoparticle-Hybridized Polymer Thin Film as a Sensitive, Multipatternable, and Antifouling Biosensor Platform. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10* (16), 13397–13405.
- (63) Caldera-Villalobos, M.; Herrera-González, A. M.; García-Serrano, J. Polyelectrolytes Based on Poly (p-Acryloyloxybenzaldehyde) with Arsonic Acid Groups Useful in the Colloidal Synthesis of Silver Nanoparticles. *Journal of Polymer Research* **2018**, *25*, 1–8.
- (64) Herrera González, A. M.; Caldera Villalobos, M.; García-Serrano, J.; Peláez Cid, A. Polyelectrolytes with Sulfonic Acid Groups Useful in the Synthesis and Stabilization of Au and Ag Nanoparticles. *Designed Monomers and Polymers* **2016**, *19* (4), 330–339.
- (65) Reyes-Angeles, M. C.; Caldera-Villalobos, M.; García-Serrano, J.; Trejo-Carbajal, N.; Esparza-González, S. C.; Guerrero-Serrano, A. L.; Herrera-González, A. M. Green Synthesis of 1D and 0D Ag Nanostructures Using Oligomeric Polyelectrolytes as Reducing and Stabilizing Agents. *Colloid and Polymer Science* **2022**, *300* (8), 961–971.
- (66) Caldera-Villalobos, M.; Herrera-González, A. M.; García-Serrano, J.; Martins-Alho, M.; Montalvo-Sierra, M. Polyelectrolytes with Tetrazole Pendant Groups Useful in the Stabilization of Au and Ag Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (31).
- (67) Madduma-Bandarage, U. S.; Madihally, S. V. Synthetic Hydrogels: Synthesis, Novel Trends, and Applications. *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, *138* (19), 50376.

- (68) Scorrano, S.; Mergola, L.; Del Sole, R.; Vasapollo, G. Synthesis of Molecularly Imprinted Polymers for Amino Acid Derivates by Using Different Functional Monomers. *International journal of molecular sciences* **2011**, *12* (3), 1735–1743.
- (69) Kennemur, J. G. Poly (Vinylpyridine) Segments in Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Versatility. *Macromolecules* **2019**, *52* (4), 1354–1370.
- (70) Herrera-González, A. M.; Reyes-Angeles, M. C.; Peláez-Cid, A. A. Adsorption of Anionic Dyes Using Composites Based on Basic Polyelectrolytes and Physically Activated Carbon. *DESALINATION AND WATER TREATMENT* **2021**, *230*, 346–358.
- (71) Uhl, F. M.; Levchik, G. F.; Levchik, S. V.; Dick, C.; Liggat, J. J.; Snape, C.; Wilkie, C. A. The Thermal Stability of Cross-Linked Polymers: Methyl Methacrylate with Divinylbenzene and Styrene with Dimethacrylates. *Polymer degradation and stability* **2001**, *71* (2), 317–325.
- (72) Caldera-Villalobos, M.; Peláez-Cid, A.-A.; Martins-Alho, M.-A.; Herrera-González, A.-M. Removal of Textile Dyes in Wastewater Using Polyelectrolytes Containing Tetrazole Groups. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2018**, *35*, 2394–2402.
- (73) Herrera-González, A. M.; Peláez-Cid, A. A.; Caldera-Villalobos, M. Adsorption of Textile Dyes Present in Aqueous Solution and Wastewater Using Polyelectrolytes Derived from Chitosan. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2017**, *92* (7), 1488–1495.
- (74) Simonin, J.-P. On the Comparison of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Rate Laws in the Modeling of Adsorption Kinetics. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *300*, 254–263.
- (75) Ho, Y.-S.; McKay, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process biochemistry* **1999**, *34* (5), 451–465.
- (76) Suzuki, M. Role of Adsorption in Water Environment Processes. *Water science and technology* **1997**, *35* (7), 1–11.

- (77) Chequer, F. D.; De Oliveira, G. R.; Ferraz, E. A.; Cardoso, J. C.; Zanoni, M. B.; de Oliveira, D. P. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. *Eco-friendly textile dyeing and finishing* **2013**, 6 (6), 151–176.
- (78) Hu, H.; Zhou, Q.; Li, X.; Lou, W.; Du, C.; Teng, Q.; Zhang, D.; Liu, H.; Zhong, Y.; Yang, C. Phytoremediation of Anaerobically Digested Swine Wastewater Contaminated by Oxytetracycline via *Lemna Aequinoctialis*: Nutrient Removal, Growth Characteristics and Degradation Pathways. *Bioresource technology* **2019**, 291, 121853.
- (79) Farias, R. S. de; Buarque, H. L. de B.; Cruz, M. R. da; Cardoso, L. M. F.; Gondim, T. de A.; Paulo, V. R. de. Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto Amino-Functionalized Silica Gel. *Engenharia sanitária e ambiental* **2018**, 23, 1053–1060.
- (80) Krishnamoorthi, R.; Anbazhagan, R.; Tsai, H.-C.; Wang, C.-F.; Lai, J.-Y. Preparation of Caffeic Acid-Polyethyleneimine Modified Sponge for Emulsion Separation and Dye Adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2021**, 118, 325–333.
- (81) He, S.; Chen, C.; Kuang, Y.; Mi, R.; Liu, Y.; Pei, Y.; Kong, W.; Gan, W.; Xie, H.; Hitz, E. Nature-Inspired Salt Resistant Bimodal Porous Solar Evaporator for Efficient and Stable Water Desalination. *Energy & Environmental Science* **2019**, 12 (5), 1558–1567.
- (82) Wong, S.; Tumari, H. H.; Ngadi, N.; Mohamed, N. B.; Hassan, O.; Mat, R.; Amin, N. A. S. Adsorption of Anionic Dyes on Spent Tea Leaves Modified with Polyethyleneimine (PEI-STL). *Journal of cleaner production* **2019**, 206, 394–406.
- (83) Xie, X.; Gao, H.; Luo, X.; Su, T.; Zhang, Y.; Qin, Z. Polyethyleneimine Modified Activated Carbon for Adsorption of Cd (II) in Aqueous Solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, 7 (3), 103183.
- (84) Huang, Z.; Huang, Z.; Feng, L.; Luo, X.; Wu, P.; Cui, L.; Mao, X. Modified Cellulose by Polyethyleneimine and Ethylenediamine with Induced Cu (II) and Pb (II) Adsorption Potentialities. *Carbohydrate polymers* **2018**, 202, 470–478.

- (85) Jiang, Q.; Xie, W.; Han, S.; Wang, Y.; Zhang, Y. Enhanced Adsorption of Pb (II) onto Modified Hydrochar by Polyethyleneimine or H₃PO₄: An Analysis of Surface Property and Interface Mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *583*, 123962.
- (86) Patil, T.; Gambhir, R.; Vibhute, A.; Tiwari, A. P. Gold Nanoparticles: Synthesis Methods, Functionalization and Biological Applications. *Journal of Cluster Science* **2023**, *34* (2), 705–725.
- (87) Lee, S. H.; Jun, B.-H. Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *International journal of molecular sciences* **2019**, *20* (4), 865.
- (88) Gomes, J. F.; Garcia, A. C.; Ferreira, E. B.; Pires, C.; Oliveira, V. L.; Tremiliosi-Filho, G.; Gasparotto, L. H. New Insights into the Formation Mechanism of Ag, Au and AgAu Nanoparticles in Aqueous Alkaline Media: Alkoxides from Alcohols, Aldehydes and Ketones as Universal Reducing Agents. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (33), 21683–21693.