



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

---

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

Evaluación de la capacidad adsorptiva de colorantes textiles  
con un nuevo polianfolito funcionalizado con grupos  
fosfónico y piridínicos

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

Presenta:

**Bernardo Chávez Mejía**

Directora:

**Dra. Ana María Herrera González**

Co-directora:

**Dra. Nayely Trejo Carbajal**

Mineral de la Reforma, Hgo., 2023



Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de noviembre de 2023

Número de control: ICBI-D/1782/2023  
 Asunto: Autorización de impresión.

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

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Bernardo Chávez Mejía**, quien presenta el trabajo de titulación **“Evaluación de la capacidad adsorptiva de colorantes textiles con un nuevo polianfolito funcionalizado con grupos fosfónico y piridinicos”**, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dra. Susana Rojas Lima

Secretario: Dr. Jesús García Serrano

Vocal: Dra. Ana María Herrera González

Suplente: Dra. Nayely Trejo Carbajal

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
 “Amor, Orden y Progreso”

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
 Director del ICBI



OAAS/YCC

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



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*.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por darme salud, fuerza y sabiduría para poder seguir adelante y poder haber terminado mis estudios universitarios de la mejor manera posible.

Quiero agradecer a mis padres, Eudelia Mejía Callejas y Martimiano Chávez Arteaga por todo el amor, dedicación, esfuerzo y sacrificio que me han dado durante lo largo de mi formación académica. Años en los que con gran pasión me han guiado con valores y principios para ser la persona que soy hoy en día.

A mi hermano Jesús Chávez Mejía, por todo el apoyo incondicional que ha brindado, con sus conocimientos, valores y compañía, además de ser ese ejemplo a seguir.

Agradezco a la Dra. Ana María Herrera Gonzales y a la Dra. Nayely Trejo Carbajal por permitirme trabajar bajo su dirección, así como la confianza brindada y todas las facilidades que me otorgaron para poder desarrollar dicho trabajo.

Gracias a todos los compañeros del Laboratorio de Polímeros del AACTyM, en especial a la Dra. Mari Carmen quien me brindó su apoyo en la realización de este trabajo.

# ÍNDICE

Índice de Figuras y Esquemas .....	III
Índice de Tablas .....	V
Abreviaturas, Símbolos y Acrónimos.....	VI
Resumen.....	1
Introducción.....	2
Antecedentes.....	3
1.1 Breve historia .....	3
1.2 Definición de polímero.....	4
1.3 Definición de monómero .....	5
1.4 Definición de oligómero .....	6
1.5 Clasificaciones de polímeros .....	6
1.5.1 Clasificación por su estructura.....	7
1.5.2 Clasificación de los polímeros por número de monómeros .....	10
1.5.3 Clasificación por propiedades termo-mecánicas.....	11
1.5.4 Clasificación de polímeros por su origen.....	13
1.6 Síntesis de polímeros .....	13
1.6.1 Polimerización en cadena .....	14
1.6.2 Polimerización por el mecanismo de etapas.....	21
1.7 Contaminación del agua.....	23
1.8 Tratamiento de aguas residuales .....	25
1.9 Proceso de adsorción.....	26
1.10 Polímeros adsorbentes.....	28
1.11 Colorantes.....	30
1.12 Adsorción de colorantes .....	33
Justificación.....	36
Objetivos.....	36
Objetivo general .....	36
Objetivos específicos .....	36
Metodología experimental.....	38
2.1 Equipos.....	38
2.2 Reactivos y Disolventes .....	39
2.3 Síntesis del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC) .....	40



2.4	Síntesis del polielectrolito poli(BMAEP) .....	41
2.5	Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-4APC).....	42
2.6	Adsorción de colorantes textiles en soluciones ideales .....	43
<b>Resultados y Discusión</b> .....		47
3.1	Caracterización del monómero (4APC) .....	47
3.1.1	Caracterización del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC) por FT-IR ..	47
3.1.2	Caracterización del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC) por RMN de <sup>1</sup> H .....	48
3.1.3	Caracterización del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC) por RMN <sup>13</sup> C .....	49
3.2	Caracterización del monómero ácido bis(2-metacrililoioxietilfosfónico) (BMAEP) y el poli(BMAEP) por FT-IR.....	50
3.3	Caracterización del copolímero poli(BMAEP-co-4APC).....	51
3.3.1	Caracterización del copolímero poli(BMAEP-co-4APC) por FT-IR.....	52
3.3.2	Análisis Termogravimétrico TGA .....	53
3.3.3	Punto de carga cero pH <sub>pzc</sub> .....	55
3.4	Adsorción de colorantes en soluciones ideales.....	55
3.5	Construcción de isothermas de adsorción.....	58
<b>Conclusiones</b> .....		61
<b>Anexo</b> .....		63
<b>Referencias</b> .....		64



## Índice de Figuras y Esquemas

Figura 1. Clasificación de polímeros. ....	7
Figura 2. Polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c). ....	8
Figura 3. Polímero de estructura lineal semicristiano con regiones amorfas y cristalinas. ....	9
Figura 4. Distintos tipos de copolímeros, de bloque (a), de injerto (b), al azar (c), alternado (d). ....	11
Figura 5. Formación de radicales libres a partir del BPO. ....	15
Figura 6. Iniciación de un proceso de polimerización vía radicales libres. ....	16
Figura 7. Propagación de un proceso de polimerización vía radicales libres. ....	16
Figura 8. Terminación de la reacción de polimerización vía radicales libres por combinación o acoplamiento. ....	17
Figura 9. Terminación de la reacción de polimerización vía radicales libres por dismutación. ....	18
Figura 10. Terminación de un proceso de polimerización vía radicales libres por transferencia de cadena. ....	19
Figura 11. Síntesis del poliisobutileno por polimerización iónica. ....	20
Figura 12. Síntesis del PET por el mecanismo de polimerización de etapas. ....	22
Figura 13. Tipos de adsorción, fisorción (a), quimisorción (b). ....	28
Esquema 1. Síntesis del monómero 4APC. ....	40
Esquema 2. Síntesis del homopolímero poli(BMAEP). ....	41
Esquema 3. Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-4APC). ....	43
Figura 14. Estructura de los colorantes. ....	44

Figura 15. Espectro FT-IR del monómero (4APC). .....	48
Figura 16. Espectro RMN <sup>1</sup> H del monómero (4APC). .....	49
Figura 17. Espectro RMN <sup>13</sup> C del monómero (4APC). .....	50
Figura 18. Espectro FT-IR del monómero (BMAEP) y el poli(BMAEP). .....	51
Figura 19. FT-IR del poli(BMAEP-co-4APC) y el poli(BMAEP). .....	53
Figura 20. Termogramas del homopolímero poli(BMAEP) y poli(BMAEP-co-4APC). .....	54
Figura 21. Porcentajes de adsorción de las soluciones de colorantes textiles con concentración inicial de 300 mg dm <sup>-3</sup> , con el polielectrolito poli(BMAEP).....	57
Figura 22. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm <sup>3</sup> , con el polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) .....	58
Figura 23. Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BG4, BB9 y BV3, b) BB1, c) AB74 y DT86 y d) AY73 con el polielectrolito poli(BMAEP). .....	60
Figura 24. 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). .....	61
Anexo A1. Espectro de RMN de 2D HSQC del monómero 4APC. (CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz para <sup>13</sup> C, 400 MHz para <sup>1</sup> H). .....	63



## Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los colorantes según su método de aplicación. ....	31
Tabla 2. Clasificación de los colorantes según su estructura química. ....	32
Tabla 3. Reactivos y disolventes. ....	39
Tabla 4. Características de los colorantes estudiados. ....	45
Tabla 5. Porcentaje en gel de los polielectrolitos. ....	52
Tabla 6. Punto de carga cero $pH_{pzc}$ de los polianfolitos. ....	55
Tabla 7. Parámetros de Langmuir para los polielectrolitos con colorantes ácidos y básicos. ....	59



## Abreviaturas, Símbolos y Acrónimos.

<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>min</b>	minuto
<b>4APC</b>	4-alilpiridincarbamato
<b>AB74</b>	Azul Ácido 74 (Índigo carmín)
<b>ADN</b>	Ácido desoxirribonucleico
<b>a<sub>e</sub></b>	Concentración adsorbida de colorante al equilibrio
<b>a<sub>m</sub></b>	Capacidad de la monocapa
<b>a<sub>t</sub></b>	Concentración adsorbida de colorante al tiempo t
<b>ASA</b>	Alta Significación Ambiental
<b>ATR</b>	Reflectancia Totalmente Atenuada
<b>AY73</b>	Acid Yellow 73 (Fluoresceína)
<b>BB1</b>	Basic Brown 1 (Café Bismarck)
<b>BB9</b>	Basic Blue 9 (Azul de metileno)
<b>BG4</b>	Basic Green 4 (Verde Malaquita)
<b>BMAEP</b>	Ácido bis(2-metacrilóloxietilfosfónico)
<b>BPO</b>	Peróxido de benzoilo
<b>BV3</b>	Basic Violet 3 (Cristal Violeta)
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentración inicial
<b>cm</b>	Centímetro
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentración al tiempo t
<b>d</b>	Señal doble

<b>DBO</b>	Demanda bioquímica de oxígeno
<b>DG1</b>	Direct Green 1 Verde Cyrus
<b>dm<sup>3</sup></b>	Decímetro cúbico
<b>dc</b>	Doble de cuádruples
<b>DQO</b>	Demanda química de oxígeno
<b>g</b>	Gramos
<b>h</b>	Hora
<b>Hz</b>	Hertz
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>K</b>	Kelvin
<b>kJ</b>	Kilojoules
<b>K<sub>L</sub></b>	Constante de Langmuir
<b>m</b>	Señal multiplete
<b>MHz</b>	Megahercio
<b>min</b>	Minuto
<b>mL</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetro
<b>mmol</b>	milimol
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>PDTB</b>	Peróxido de di- <i>t</i> -butilo
<b>pH</b>	Potencial de Hidrógeno

<b>poli(BMAEP-co-4APC)</b>	Poli(ácido bis(2- metacrilóloxietileno-fosfónico)-co-4-alilpiridincarbamato)
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>s</b>	Señal simple
<b>Tg</b>	Temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>Tm</b>	Temperatura de fusión
<b>V</b>	Volumen
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta visible
<b><math>\Delta</math></b>	Aumento de temperatura
<b><math>\delta</math></b>	Desplazamiento químico
<b><math>\delta</math></b>	Movimiento de deformación
<b>v</b>	Movimiento de elongación
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	Longitud de onda de máxima absorbancia

## Resumen

En el presente trabajo se reporta el diseño, síntesis y caracterización del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC), el cual fue diseñado para sintetizar el polianfolito, poli(BMAEP-co-4APC), entrecruzado con el monómero comercial bis(2-metacrililoiloxietilfosfónico) (BMAEP). El copolímero poli(BMAEP-co-4APC) y el homopolímero poliácido poli(BMAEP) fueron obtenidos por el mecanismo de polimerización en cadena. Ambos polímeros fueron caracterizados por espectroscopía FTIR y térmicamente por TGA. El FTIR mostró la copolimerización y homopolimerización de ambos polímeros. Al comparar los termogramas de ambos polímeros se observó que la presencia del monómero 4APC en el copolímero disminuye la estabilidad térmica debido a la disminución en el entrecruzamiento en el copolímero cuando es comparado con el poli(BMAEP). Además, se determinó el punto de carga cero, observando que el homopolímero poli(BMAEP) tiene un carácter ácido ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de 2.09), mientras que el copolímero poli(BMAEP-co-4APC) tiene un carácter neutro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de 6.81).

Se reporta la evaluación de la capacidad de adsorción de ambos polielectrolitos en la remoción de colorantes textiles en soluciones ideales, además de estudiar la interacción adsorbato-adsorbente por medio de la construcción de isothermas de Langmuir. El homopolímero poli(BMAEP) presenta excelentes capacidades de adsorción de colorantes de tipo básico, adsorbe el 100% de los colorantes básicos BB9, BV3, BG4 y también del colorante ácido AY73. Así mismo, el poli(BMAEP-co-4APC) presenta afinidad por los colorantes de tipo básico, alcanzando el 100% de remoción de los colorantes BB9, BV3 y BB1 y hasta el 60% de remoción para los colorantes ácidos AB74, AY73 y DT86.

## Introducción

El uso de materiales poliméricos en nuestra vida cotidiana ha ido en aumento, debido a que sus diferentes estructuras se usan en materiales adhesivos, absorbentes, superconductores, biomateriales, entre otros. Por ello la investigación en polímeros no se detiene pues son materiales con una gran versatilidad la cual debe ir mejorando de forma progresiva.

Los polímeros son esencialmente macromoléculas formadas por la unión de un gran número de moléculas más pequeñas. Las moléculas pequeñas que reaccionan entre sí para constituir moléculas poliméricas son denominadas monómeros y las reacciones mediante las cuales se obtienen los polímeros se denominan polimerizaciones. En una molécula de polímero puede haber cientos, miles o decena de miles de monómeros unidos covalentemente. Cuando se habla de polímeros, se trata de materiales cuyos pesos moleculares pueden alcanzar los cientos de miles o millones de unidades de masa atómica [1]. La gran mayoría de los polímeros son insolubles en agua esto es originado por la existencia de una red tridimensional en su estructura, el alto peso molecular o por el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. El entrecruzamiento de las cadenas es a través de enlaces covalentes entre dos o más segmentos de una misma o de diferentes cadenas poliméricas. Estas redes tridimensionales son estabilizadas por distintos agentes entrecruzantes los cuales pueden generar enlaces covalentes, puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals [2]. El entrecruzamiento de las cadenas se puede llevar a cabo de dos maneras: por la unión de largas cadenas poliméricas lineales para formar una red polimérica tridimensional o bien por la construcción de moléculas multifuncionales de bajo peso molecular, monómeros, para dar estructuras entrecruzadas de mayor peso molecular [3].

Un tipo especial de polímeros son los polielectrolitos. Los polielectrolitos son polímeros en los que una proporción sustancial de las unidades que los constituyen contienen grupos iónicos o ionizables unidos covalentemente. Esta característica estructural en los polielectrolitos permite que sean una alternativa para la remoción de colorantes textiles o iones metálicos de aguas contaminadas. Los grupos iónicos

que constituyen a los polielectrolitos son una parte esencial de su estructura que generan un campo electrostático capaz de atraer tanto sustancias orgánicas como inorgánicas de carga opuesta, siendo esto las bases para el desarrollo de tecnologías como el intercambio iónico, la coagulación-floculación, filtración por membranas y la adsorción [4].

## **Antecedentes**

### **1.1 Breve historia**

Los polímeros se encuentran presentes en todos los organismos vivos, vegetales y animales, así como en gran cantidad de objetos creados por el hombre para tener un mayor confort, pues constituyen partes importantes de equipos eléctricos, medios de transporte, del instrumental utilizado en las ciencias médicas, de los tejidos con que se conforma la ropa, etc. [5] Sin embargo, no fue hasta la segunda mitad del siglo XIX cuando hubo un aumento en el interés por estudiar este tipo de materiales. Charles Goodyear descubrió la vulcanización del caucho, actualmente usado para la fabricación de neumáticos. Herman Staudinger estudió la polimerización de dichos materiales y en 1920 publicó el artículo “Uber Polymerization” resumiendo sus hallazgos y proponiendo correctamente estructuras lineales para polímeros como el poliestireno o el polioximetileno [6].

En el año 1930 Wallace Hume Carothers y Arnold Collins sintetizaron un caucho sintético, el cual fue obtenido a partir de la destilación de una reacción de acetileno, donde obtuvo un líquido desconocido el cual después de uno días se convirtió en sólido dando como resultado un material que sería conocido como policloropreno. Esto permitió desarrollar diversas investigaciones en el área de los polímeros, logrando que en 1933 fuera descubierto el polietileno y Carothers en 1935 descubriera el nylon como sustituto de la seda, así mismo en 1936 fue comercializado por primera vez el poli(metacrilato de metilo) y un año después llegaría al mercado el poliestireno. Durante la Segunda Guerra Mundial se logró desarrollar la poliamida (Kevlar) y el politetrafluoroetileno (Teflón) [6]. En la

actualidad se producen más de 50 millones de toneladas de polímeros sintéticos en los Estados Unidos, esto se traduce en más de 300 libras por persona, lo cual indica que la industria continúa creciendo a un ritmo acelerado, estimando que entre el 40 y 60 % de todos los profesionales químicos se vean involucrados en la industria de los polímeros sintéticos [6].

Por otro lado, en la actualidad el tratamiento de los efluentes generados de distintas industrias ha tomado un gran interés por la contaminación que generan. Se busca desarrollar tecnologías con la finalidad de obtener agua tratada con calidad suficiente para ser reutilizada [4]. El uso de colorantes en las industrias textiles, de alimentos, polímeros y productos farmacéuticos está acompañado de un creciente volumen de efluentes con distintos colorantes. Los colorantes sintéticos se están convirtiendo en uno de los principales contaminantes del agua, afectando tanto a los distintos ecosistemas acuáticos como a la salud humana [7]. Los colorantes al ser moléculas orgánicas pueden ser degradados y sus subproductos pueden llegar a tener un carácter tóxico o incluso cancerígeno, afectando de sobremanera al medio ambiente [8]. En la búsqueda de remediar la contaminación generada por los colorantes, se ha utilizado principalmente carbón activado como material adsorbente porque es un material con una alta área superficial específica y por lo tanto con alta capacidad de adsorción [4]. Sin embargo, se han buscado diversos materiales con la finalidad de sustituir al carbón activado, siendo algunos de estos polímeros (polielectrolitos) capaces de eliminar colorantes específicos, esto debido a su alto peso molecular y a que contienen grupos iónicos, que permiten la remoción de colorantes [9].

## 1.2 Definición de polímero

La palabra “polímero” tiene su origen del griego *poly* y *meros*, cuyo significado es muchos y partes respectivamente [1]. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define a los polímeros como moléculas de masa molecular relativamente elevada, cuya estructura consiste esencialmente en la repetición



múltiple de unidades monoméricas. Se considera que un polímero tiene una masa molecular relativa alta si la adición o eliminación de una o algunas de las unidades de monómero no afectan significativamente a las propiedades del polímero [10].

Un polímero también se denomina como una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples; esta repetición puede ser lineal, en forma de cadena, o en otros casos como cadenas con ramificaciones o interconectadas formando retículos tridimensionales [11].

Los polímeros orgánicos abarcan los plásticos, hule o caucho, adhesivos, los cuales son moléculas orgánicas en forma de cadena, cuyos pesos moleculares pueden ir desde los 10 000 g/mol hasta por arriba del 1 000 000 g/mol. El proceso por el cual se crean estas cadenas moleculares se le llama “polimerización” el cual consiste en que moléculas pequeñas se unen para formar polímeros [12]. Las principales diferencias entre todos los polímeros, incluidos los plásticos, las fibras y los elastómeros, se deben esencialmente a las fuerzas intermoleculares e intramoleculares entre las moléculas y dentro de la molécula individual, respectivamente, a los grupos funcionales presentes en el polímero y por su peso molecular, el cual permite una acumulación de estas fuerzas [6].

### **1.3 Definición de monómero**

La IUPAC define al monómero como una molécula de relativo bajo peso molecular capaz de sufrir una reacción de polimerización y constituye la estructura esencial de la macromolécula [10]. El término monómero hace referencia a una pequeña molécula a partir de la cual se sintetiza un polímero [13], o bien es el material de partida del cual se puede sintetizar un material polimérico [11].

El concepto monómero puede confundirse con la unidad constitucional repetitiva del polímero la cual generalmente equivale a una molécula de monómero [11]. La unidad constitucional repetitiva es aquella cuya repetición constituye una macromolécula, una molécula de oligómero regular, un bloque regular o una cadena

regular. De igual forma este concepto puede ser confundido con el de unidad constitucional la cual se define como un átomo o grupo de átomos (con átomos colgantes o grupos, si los hay) que comprende una parte esencial de la estructura de una macromolécula o una molécula de oligómero. Así mismo la definición de unidad monomérica es la unidad constitucional más grande constituida por una sola molécula de monómero en la estructura del polímero o de la molécula de oligómero [10].

#### **1.4 Definición de oligómero**

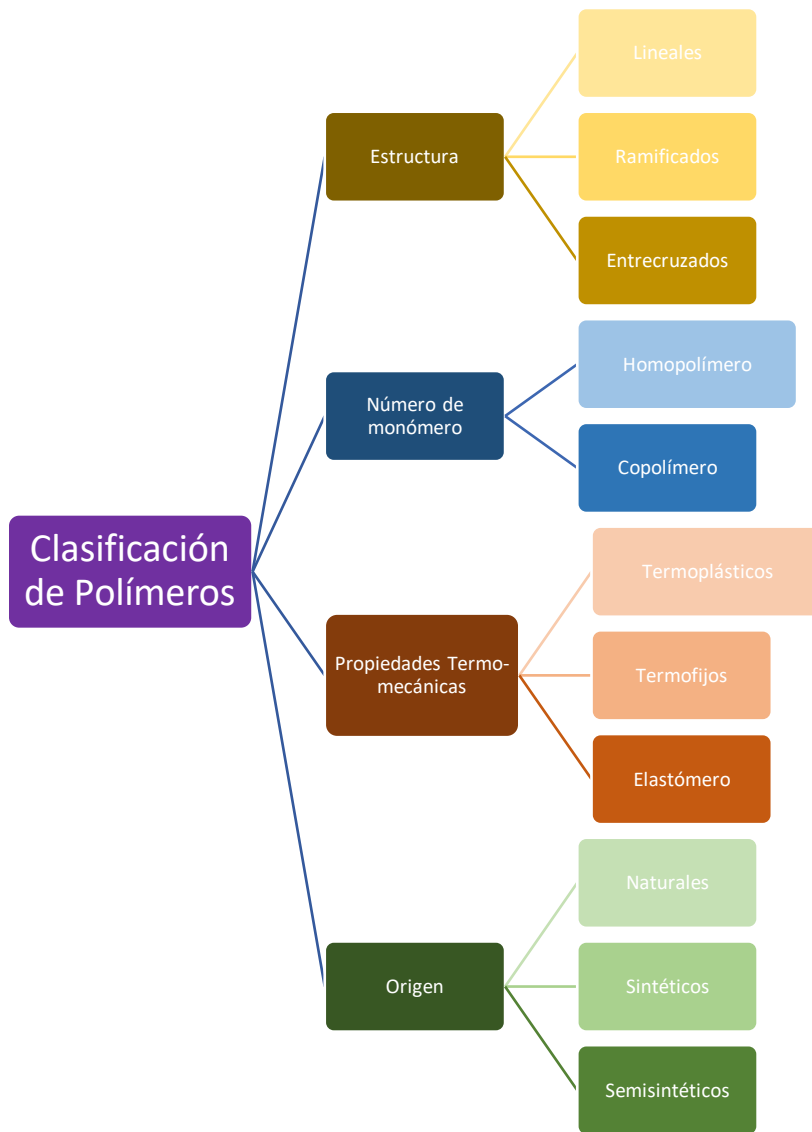
La IUPAC define oligómero como una molécula de relativa masa molecular intermedia, su estructura se comprende esencialmente, de moléculas de monómero. Se considera que una molécula tiene una masa molecular relativa intermedia si sus propiedades varían significativamente con la eliminación o adición de una o unas pocas unidades de monómero [10].

Cuando una molécula de oligómero, cuya estructura comprende esencialmente la repetición de una sola unidad constitucional con todas las unidades conectadas idénticamente con respecto al sentido de una dirección se denomina molécula de oligómero regular [10].

#### **1.5 Clasificaciones de polímeros**

Los polímeros pueden clasificarse de distintas maneras algunas de ellas son: por su estructura, por su número de monómeros, por sus propiedades termo-mecánicas por su origen, entre otras. Dichas clasificaciones pueden ser observadas en la Figura 1. La clasificación por su estructura de los polímeros se divide en tres: lineales, ramificados y entrecruzados. Si se clasifica según el número de monómeros en la estructura estos se dividen en: homopolímero y copolímero. Si se clasifica por sus propiedades termo-mecánicas, estos pueden ser termoplásticos,

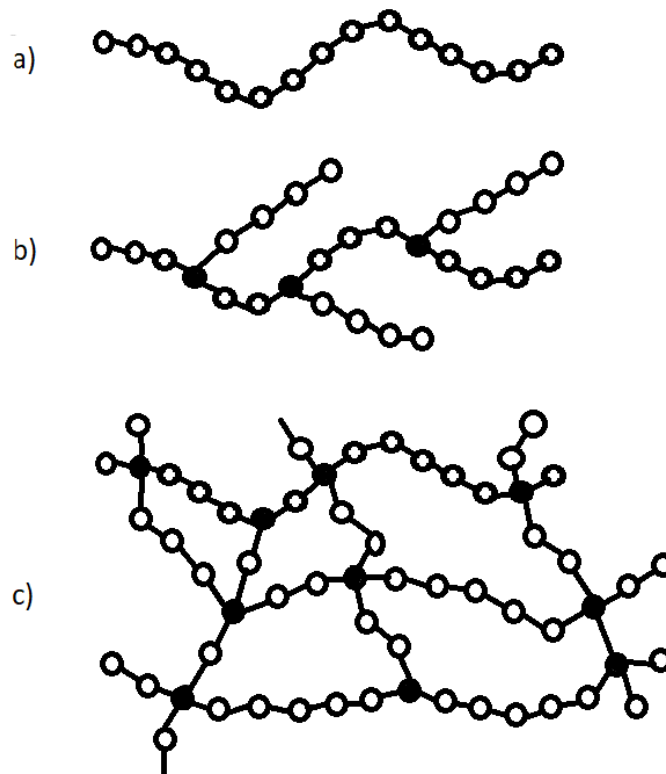
termofijos y elastómeros. Finalmente, por su origen se dividen en: naturales, sintéticos y semisintéticos.



**Figura 1.** Clasificación de polímeros.

### 1.5.1 Clasificación por su estructura

Las propiedades físicas que adquieren los polímeros están estrechamente ligadas con la estructura del polímero, existiendo principalmente tres tipos de estructuras las cuales son: lineal, ramificado y entrecruzado (Figura 2).

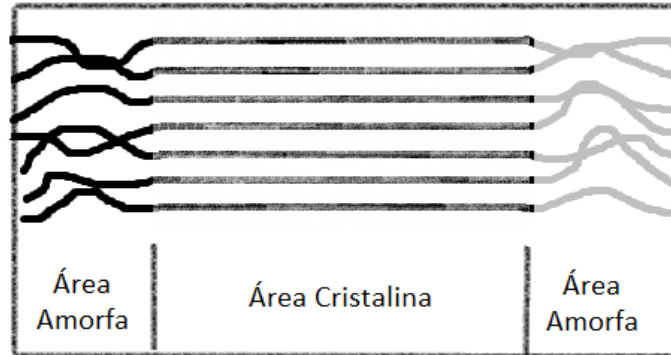


**Figura 2.** Polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c).

### *Lineal*

Los polímeros con una estructura lineal son aquellos que tienen una cadena continua de unidades monoméricas que se repiten, Figura 2 a. Los polímeros lineales no necesariamente tienen una forma recta [15]. Estas unidades están sujetas a las conformaciones que adoptan las cadenas poliméricas. Los monómeros reaccionan uniéndose mediante enlaces químicos conformando de esta manera cadenas sencillas lineales capaces de interactuar entre ellas o con algunas otras cadenas poliméricas mediante interacciones de tipo dipolo-dipolo [14]. El conjunto de cadenas lineales con interacciones dipolo-dipolo pueden ser desordenadas u ordenadas. Los polímeros que tienen una conformación desordenada o aleatoria de sus cadenas se les denomina amorfos, mientras que aquellos donde su conformación es ordenada se les denomina, cristalinos [14]. Los polímeros generalmente son semicristalinos porque tienen en su estructura una mezcla de regiones amorfas y cristalinas (Figura 3). El grado de cristalinidad que puede adquirir un polímero se ve influenciado por la magnitud y cantidad de las fuerzas

intermoleculares presentes en las cadenas poliméricas, al tener una mayor magnitud y cantidad de fuerzas intermoleculares aumentan los dominios cristalinos del polímero, así la densidad de la molécula aumenta con la cristalinidad.



**Figura 3.** Polímero de estructura lineal semicristalino con regiones amorfas y cristalinas.

#### *Ramificado*

Cuando se habla de polímeros ramificados, estos tienen ramificaciones que cuelgan de la cadena principal [14], como resultado de reacciones laterales durante la reacción de polimerización [11]. Normalmente cuando aumenta el número de ramificaciones en una molécula polimérica se reduce la cristalinidad y por lo tanto se modifican las propiedades del polímero como la densidad [14], así como aumenta su resistencia a la deformación y al agrietamiento por esfuerzo [15], esto porque las ramificaciones existentes disminuyen las interacciones entre cadenas.

#### *Entrecruzado*

Cuando se habla de un polímero entrecruzado, las cadenas de éste se encuentran unidas entre sí por unidades enlazantes, las cuales pueden ser largas o cortas, pueden estar formadas por las mismas unidades repetitivas de la cadena principal de polímero o bien por algunas otras, formando así una red tridimensional; el ejemplo más común es la vulcanización en donde las cadenas hidrocarbonadas del hule natural se encuentran unidas mediante azufre [14]. Estos polímeros por naturaleza son insolubles y no funden. Cuando se busca formar una red tridimensional es necesario que cada cadena polimérica este unida en dos o más

puntos a otras cadenas. Las redes entrecruzadas verdaderas se logran cuando existen varios puntos de unión por cadena principal, de modo que los polímeros entrecruzados que forman redes tridimensionales se consideran formados por una sola molécula de tamaño infinito [16].

### 1.5.2 Clasificación de los polímeros por número de monómeros

Los polímeros también pueden ser clasificados dependiendo del número de monómeros de distinta naturaleza química que participan en la reacción de polimerización en homopolímeros y copolímeros.

#### *Homopolímero*

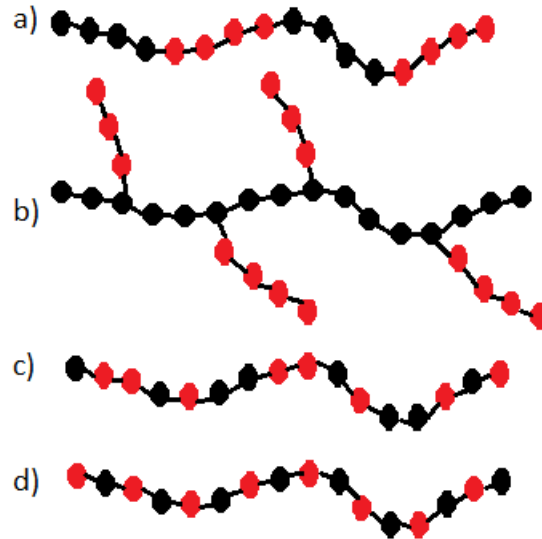
Cuando se habla de un homopolímero se hace referencia a que todas las unidades repetitivas de la cadena polimérica son del mismo monómero [15]; la IUPAC define a un homopolímero como aquel polímero derivado de una sola especie de monómero (real, implícito o hipotético), el cual lleva a cabo una reacción de homopolimerización [10].

#### *Copolímero*

La IUAPC define un copolímero como un polímero derivado de más de una especie de monómero, los cuales se obtienen por copolimerización, así mismo cuando se obtienen de dos especies de monómero estos también son denominados dipolímeros, los que se obtienen de tres monómeros terpolímeros y así sucesivamente [10], aunque comúnmente solo se emplean como máximo tres monómeros distintos [16].

Sin embargo, los copolímeros de igual forma se clasifican según la secuencia de los monómeros (Figura 4):

- *Copolímeros de bloque*
- *Copolímeros de injerto*
- *Copolímeros al azar*
- *Copolímero alternado*



**Figura 4.** Distintos tipos de copolímeros, de bloque (a), de injerto (b), al azar (c), alternado (d).

La estructura de los copolímeros es mucho más compleja que la de los homopolímeros, porque, al estar formados por más de un monómero, estos pueden variar tanto en su composición como en su longitud y por lo tanto se condiciona las propiedades finales del polímero [16].

### 1.5.3 Clasificación por propiedades termo-mecánicas

Los polímeros se clasifican en función de su comportamiento mecánico y térmico, en termoplásticos, termofijos y elastómeros [12]. La manera en la que un polímero responde a los cambios de temperatura determina las condiciones bajo las cuales se puede usar y así mismo los métodos por los cuales se puede transformar en un producto comercial [14]. Estas respuestas a las fuerzas mecánicas a temperaturas elevadas se relacionan de forma directa con su estructura molecular dominante [13].

#### *Termoplásticos*

Los polímeros termoplásticos están compuestos de cadenas largas lineales flexibles generadas al unir moléculas pequeñas o monómeros y normalmente estos se comportan de una manera plástica y dúctil. Estos polímeros al ser calentados a cierta temperatura se ablandan (reblandecen) y se comportan como fluido.

Generalmente este tipo de polímero se puede reciclar con facilidad [12]. Cuando alcanzan su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), cambian de una configuración vítrea a flexible. Por arriba de esta temperatura aquellos polímeros con una estructura amorfa se transforman gradualmente en fluido viscoso. Mientras que aquellos que son cristalinos sufren una segunda transición, pues cambian de estado físico cuando llegan a la temperatura de fusión ( $T_m$ ) [14].

#### *Termofijos o termoestables*

Estos polímeros están compuestos por cadenas largas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre otras cadenas para formar estructuras en forma de redes tridimensionales. Los polímeros termoestables no tienen temperatura de fusión lo cual dificulta reprocesarlos una vez que se formaron los enlaces cruzados en las cadenas [12]. En comparación con los polímeros termoplásticos que se ablandan cuando se calientan, los polímeros termofijos se procesan antes de entrecruzarse pasando por un estado líquido, para posteriormente solidificarse (se “curan”) al calentarlos de manera continua, dando como resultado un material termofijo; el cual se forma por reacciones químicas irreversibles que forman los enlaces cruzados cuando el polímero se calienta [14].

#### *Elastómeros*

Los elastómeros tienen una estructura intermedia entre los termoplásticos y termoestables, esta característica estructural permite que pueda ocurrir una pequeña formación de enlaces cruzados entre las cadenas poliméricas. Este tipo de polímero tiene la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin modificar su forma permanentemente [12]. Los elastómeros son flexibles capaces de estirarse, pero retornar a su estado original cuando concluye la fuerza de alargamiento. Comúnmente los polímeros con una estructura amorfa se vuelven flexibles por arriba de su temperatura de transición vítrea; sin embargo, no todos aquellos que son flexibles pueden ser elásticos. Los entrecruzamientos presentes en las estructuras de los elastómeros limitan el grado en el cual se puedan deformar y que después regresen a su forma original cuando se les libera [14].



#### **1.5.4 Clasificación de polímeros por su origen**

Así como se clasifican los polímeros por su estructura, por su número de monómeros, por propiedades termoplásticas, también es posible clasificarlos por su origen o intervención humana en su fabricación, permitiendo dividirlos en: naturales, sintéticos y semisintéticos.

##### *Naturales*

Este tipo de polímeros han sido utilizados desde tiempos remotos, porque el ser humano siempre ha dependido de la materia vegetal y animal para su sustento, protección, calefacción y demás necesidades [11]. Los polímeros naturales son todos aquellos de origen natural que no fueron sintetizados o modificados por el ser humano, comúnmente están presentes como biomoléculas o compuestos que forman parte de los seres vivos; algunos de los polímeros naturales más comunes son el ADN, el almidón, celulosa, glucosa, etc.

##### *Sintéticos*

Estos polímeros son sintetizados por el hombre dentro de la industria o de algún laboratorio, usando como precursores distintos monómeros y catalizadores según sean las características que se desea obtener en el polímero a sintetizar para un fin específico.

##### *Semisintéticos*

Este tipo de polímeros son aquellos en donde un polímero natural se modificó a través de distintos procesos químicos modificando así su estructura y por lo tanto sus características y propiedades tanto físicas como químicas. Algunos polímeros semisintéticos más comunes son la nitrocelulosa, el quitosano, el caucho vulcanizado, etc.

### **1.6 Síntesis de polímeros**

Para poder llevar a cabo la síntesis de polímeros es necesario realizar un proceso químico denominado reacción de polimerización, en el cual los monómeros pueden

unirse hasta formar un polímero [15]. En el año de 1928 W. H. Carothers propuso una clasificación de los polímeros en dos grupos en función de su “síntesis”; polímeros de condensación y polímeros de adición. Los polímeros de condensación son aquellos en los que la fórmula molecular de la unidad repetitiva de la cadena polimérica carece de algunos átomos presentes en el monómero del que se obtiene el polímero. Los polímeros de adición son aquellos en los que no hay una pérdida de una molécula pequeña, o átomos presentes en el monómero [11]. Lamentablemente dicha clasificación tiene un fallo, pues existen algunos casos en donde la síntesis es similar a la de polímeros por condensación, pero no existe pérdida de una molécula pequeña en ningún paso de la reacción. Por otro lado, Flory complementó esta clasificación, dando énfasis a los mecanismos de reacción por los cuales se forman los polímeros. Flory los clasificó por su mecanismo de polimerización en polímeros por etapas o pasos y polímeros en cadena.

Generalmente, los polímeros de condensación se sintetizan por el mecanismo en etapas, a través de la reacción de grupos funcionales reactivos entre si presentes en los monómeros mientras que, los polímeros de adición resultan del mecanismo de reacciones en cadena que comprende algún tipo de centro activo (radical, anión o catión) [11].

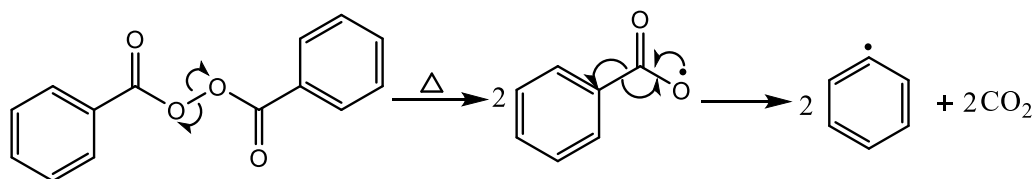
### **1.6.1 Polimerización en cadena**

En una polimerización en cadena, es esencial que los compuestos de partida (monómeros) sean moléculas que contengan al menos un doble enlace carbono-carbono ( $C=C$ ) capaz de romperse de forma homolítica o heterolítica, generando centros reactivos de tipo: radical libre, catión o anión según sea el caso, permitiendo la unión sucesiva de monómeros y de esta forma favorecer la reacción en cadena [16]. Este tipo de polimerización puede llevarse a cabo de dos formas distintas: vía radicales libres o iónicamente, la cual a su vez puede ser catiónica o aniónica.

#### *Polimerización vía radicales libres*

La polimerización por radicales libres es una reacción rápida que consta de tres pasos iniciación, propagación y terminación [6]. Sin embargo, en este mecanismo

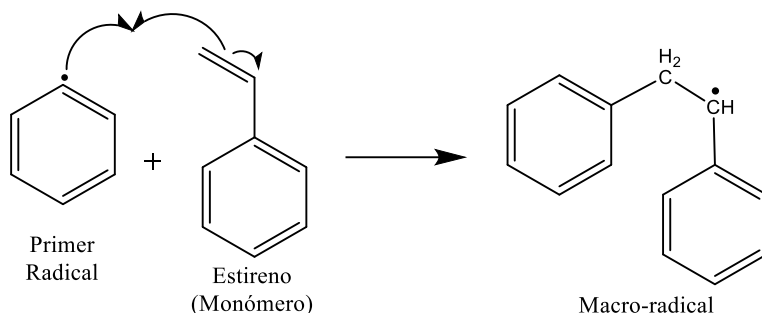
de reacción se ve involucrada una etapa previa a la iniciación, en la cual a partir de un iniciador se obtienen radicales libres. Los radicales libres pueden obtenerse por distintos tipos de fuentes de energía, entre los cuales se encuentra la descomposición térmica de peróxidos orgánicos o hidroperóxidos, compuestos azo o diazo, la descomposición fotolítica de fotoiniciadores, disociación de enlaces covalentes por radiación de alta energía, reacciones de oxidación reducción o una iniciación electroquímica [11], en todos estos métodos lo que sucede es una ruptura homolítica de enlaces covalentes (Figura 5) [6]. Comúnmente se utiliza la descomposición térmica, por ejemplo, en la Figura 5 se muestra la formación de radicales libres con peróxido de benzoilo (BPO) por la ruptura homolítica del enlace O-O. Los radicales libres obtenidos de un iniciador son conocidos como primer radical. La estabilidad de los radicales puede variar ampliamente según su reactividad, teniendo como radicales mayormente estables a radicales terciarios y menos estables a los primarios. Esta estabilidad se ve reflejada en su tiempo de vida media, el cual es un parámetro para tomar en cuenta cuando se buscan las condiciones de reacción para el proceso de polimerización.



**Figura 5.** Formación de radicales libres a partir del BPO.

*i) Iniciación*

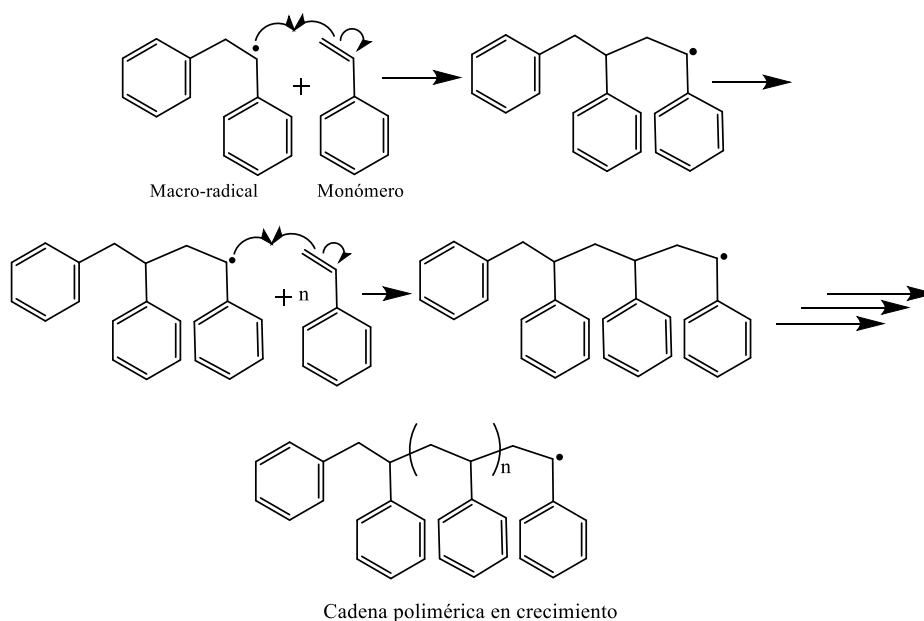
Cuando el radical, obtenido con el iniciador, reacciona con el doble enlace C=C de un monómero, el sitio reactivo (radical) se trasfiere al átomo de carbono del monómero donde no se llevó a cabo la unión de iniciador, formando una nueva especie química reactiva [12]; a esta nueva especie formada por la primera molécula de monómero y el primer radical se le conoce como macro-radical, la cual es una especie muy reactiva capaz de generar una reacción en cadena con más moléculas del monómero (Figura 6).



**Figura 6.** Iniciación de un proceso de polimerización vía radicales libres.

ii) *Propagación*

Esta etapa es una reacción bimolecular, generada por la adición de otra molécula de monómero al macro-radical. Este paso de reacción se repite muchas veces dando como resultado la formación de una “cadena polimérica” [6], la cual se conoce como cadena polimérica en crecimiento (Figura 7).

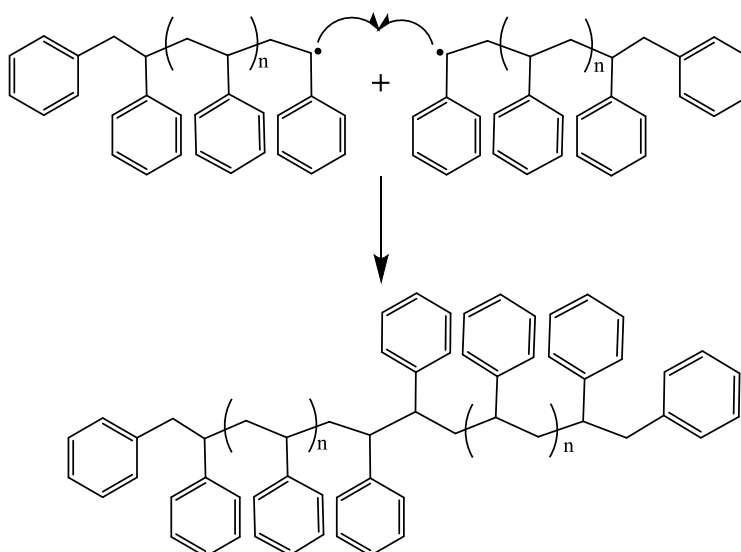


**Figura 7.** Propagación de un proceso de polimerización vía radicales libres.

iii) *Terminación*

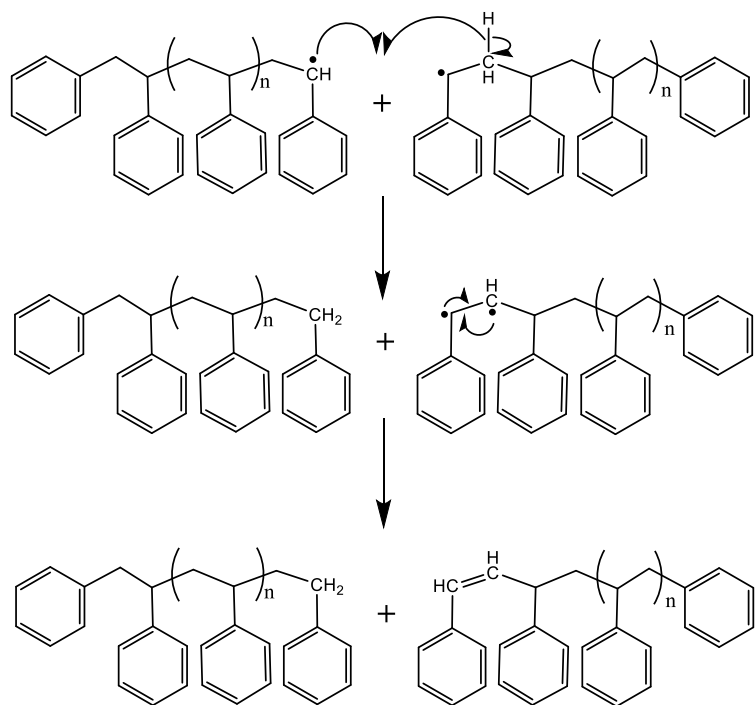
La etapa de propagación podría continuar hasta agotar la concentración de monómeros, si no fuera por la tendencia de los radicales a reaccionar en pares formando enlaces covalentes con pérdida de la actividad. La etapa de terminación puede llevarse a cabo de tres formas, siendo dos las más comunes:

*Combinación o acoplamiento.* En este proceso se unen dos cadenas en crecimiento poniendo fin a la reacción de polimerización (Figura 8).



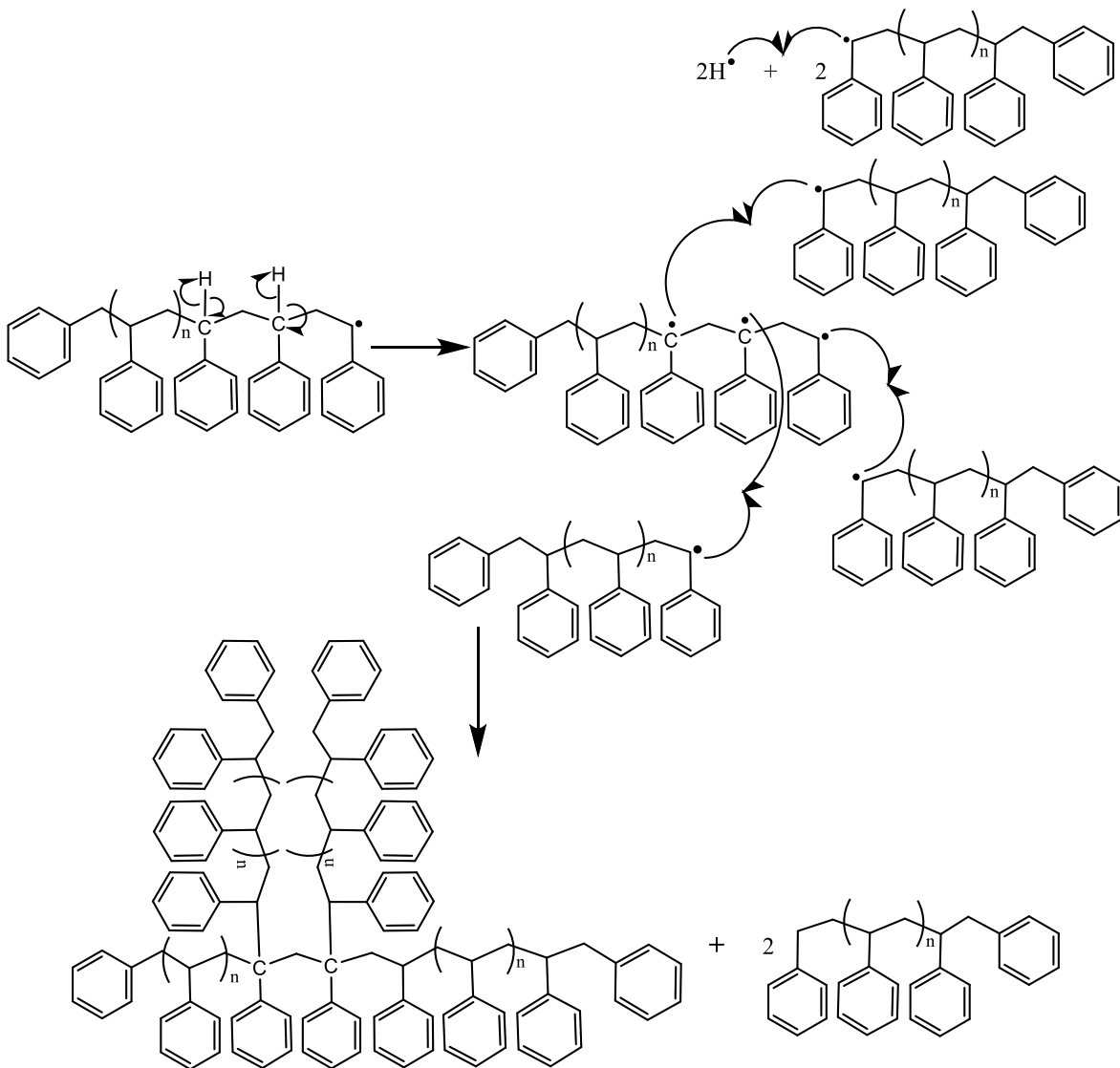
**Figura 8.** Terminación de la reacción de polimerización vía radicales libres por combinación o acoplamiento.

*Dismutación.* En este proceso un átomo de hidrógeno del penúltimo carbono del extremo reactivo de la cadena en crecimiento es transferido al radical libre del extremo de otra cadena en crecimiento, dando como resultado la formación de dos moléculas, una con un grupo terminal insaturado y otra con un grupo saturado (Figura 9) [11].



**Figura 9.** Terminación de la reacción de polimerización vía radicales libres por dismutación.

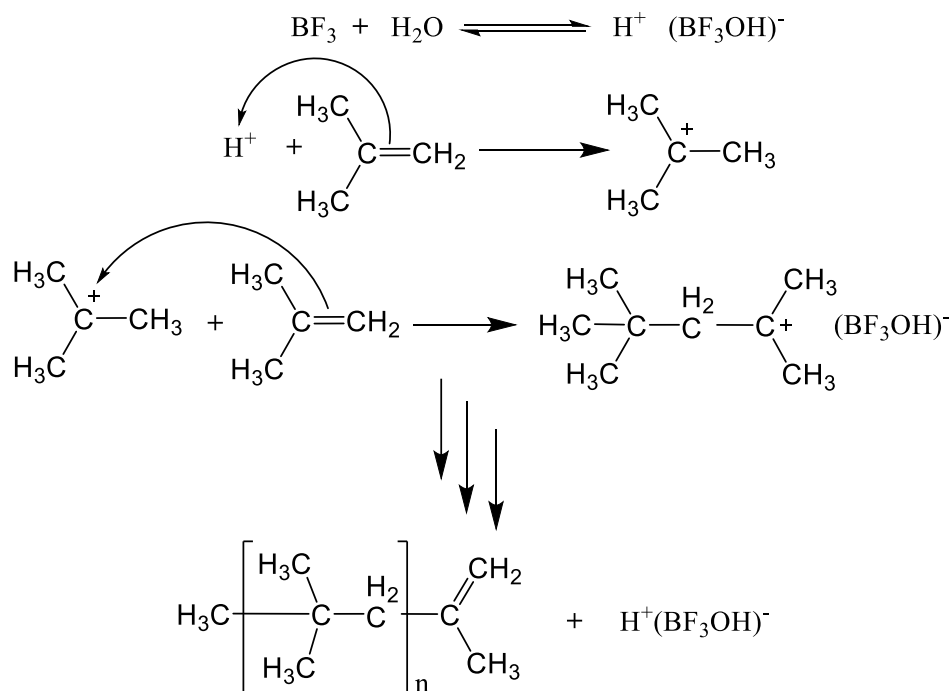
*Transferencia de cadena.* Aunque mucho menos común que las anteriores, en este proceso uno o más átomos de hidrógeno, excepto el del penúltimo carbono del extremo reactivo de la cadena en crecimiento, es transferido a otra cadena en crecimiento, dando como resultado una o más cadenas poliméricas terminadas y una cadena polimérica en crecimiento con más de un radical libre. Estas cadenas con más de un radical libre son capaces de continuar la reacción en cadena en varios sitios reactivos generando la formación de polímeros ramificados (Figura 10) [11].



**Figura 10.** Terminación de un proceso de polimerización vía radicales libres por transferencia de cadena.

### *Polimerización iónica*

Las reacciones de polimerización en cadena como ya se mencionó anteriormente no solo pueden llevarse a cabo por medio de radicales libres sino de igual manera por métodos iónicos donde los portadores de las cadenas son iones carbónico (polimerización catiónica) o carbaniones (polimerización aniónica) [11]. Al igual que las reacciones de polimerización vía radicales libres, estas siguen los mismos tres pasos (Figura 11).



**Figura 11.** Síntesis del poliisobutileno por polimerización iónica.

i) *Polimerización catiónica*

Este tipo de polimerización generalmente es iniciada por ácidos de Lewis, como lo son  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  y algunos otros ácidos fuertes por ejemplo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; todos siendo fuertes aceptores de electrones. La mayoría de estos iniciadores excepto los ácidos próticos utilizan un cocatalizador para dar inicio a la reacción, comúnmente una base de Lewis o algún donador de un protón que funja como un coiniciador efectivo [11].

El primer paso de esta polimerización es una reacción entre el iniciador y el coiniciador para propiciar la donación de un protón a una molécula de monómero dando lugar a la formación del ion carbónio, el cual reaccionará con otra molécula de monómero con la regeneración del ion carbónio al final de cada adición; en este proceso solo existe la posibilidad de adición “cabeza-cola” de monómero al ion carbonio por consideraciones energéticas y estructurales [11]. La terminación de esta reacción tiene lugar por el reordenamiento del par iónico, generando así una molécula de polímero con una insaturación terminal y el complejo formado por el iniciador y coiniciador [11].



## ii) *Polimerización aniónica*

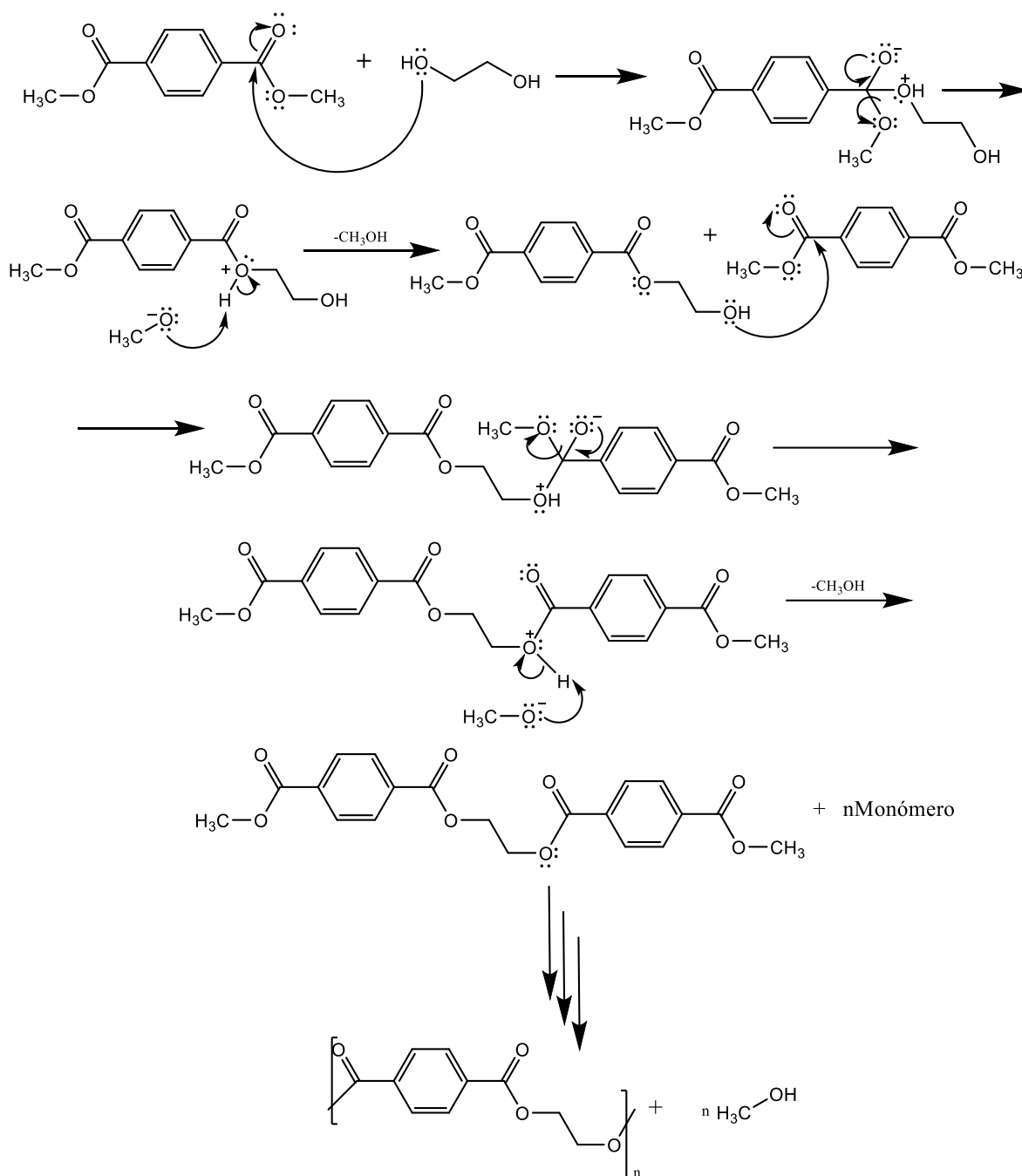
Al igual que en la polimerización catiónica en la aniónica se ocupan iniciadores para formar los carbaniones, en este caso se incluyen a metales alcalinos, amidas de metales alcalinos, alcóxidos, alquilos, arilos, hidróxidos y cianuros. Para la iniciación de este proceso se adiciona un ión negativo al monómero, para que pueda darse una ruptura heterolítica de un doble enlace y posteriormente el crecimiento de la cadena por un extremo [11]. La propagación de esta polimerización en contraste con la polimerización vía radicales libres, el átomo de carbono  $\beta$  (no sustituido) del extremo de la cadena en crecimiento es el lugar donde se lleva a cabo la adición del siguiente monómero. La terminación, así como en la catiónica, está siempre será unimolecular, comúnmente por transferencia [11].

### **1.6.2 Polimerización por el mecanismo de etapas**

Este tipo de polimerización por pasos o etapas se lleva a cabo mediante reacciones químicas convencionales en varios pasos o etapas, donde se ven involucrados más de una especie de monómero. En algunas reacciones existe la formación de un subproducto de bajo peso molecular como puede ser el agua o algún ácido, el cual se elimina (o condensa). En las reacciones en las que existe la formación de un subproducto la unidad constitucional repetitiva no tiene la misma fórmula química que el monómero de partida [13].

Las reacciones se repiten, generando una molécula de polímero; sin embargo, este tipo de reacciones puede llevarse a cabo no solo con moléculas bifuncionales, sino de igual manera con monómeros trifuncionales o multifuncionales para formar polímeros reticulados o redes tridimensionales. El mecanismo por el que se rigen estas reacciones genera que los tiempos de reacción sean más largos en una polimerización por pasos o etapas que en una polimerización en cadena (Figura 12) [13]. El tamaño que puede llegar a tener una cadena polimérica formada por este proceso depende de la facilidad con la cual se puedan difundir los monómeros a los extremos de las cadenas en crecimiento y así poder intervenir en la reacción. El crecimiento de esta termina una vez que ya no es

posible que lleguen las moléculas de monómeros a los extremos de las cadenas para continuar con la reacción [12].



**Figura 12.** Síntesis del PET por el mecanismo de polimerización en etapas.

En la polimerización por pasos o etapas se utilizan diferentes reacciones orgánicas convencionales dependiendo del grupo funcional que se quiera obtener, por

ejemplo: reacciones de sustitución nucleofílica, reacciones de adición-eliminación al grupo carbonilo, entre otras. En estas últimas resaltan las transesterificaciones (reacción entre un glicol y un éster), condensaciones interfaciales (reacción de un haluro de ácido con un glicol o una diamina) o de reacción directa (reacción entre un ácido y un glicol para formar un poliéster o un ácido y una diamina para formar una poliamida) [11]. Los polímeros obtenidos por reacciones de condensación son polímeros que siguen el mecanismo de polimerización por pasos o etapas, pero no todo polímero que sigue un mecanismo por etapas es un polímero que se obtiene por reacciones de condensación.

## **1.7 Contaminación del agua**

El agua es uno de los recursos naturales más importantes, esto por la gran utilidad que tiene en todos los seres vivos. Por ello existe una gran preocupación con respecto a su disponibilidad, conservación y preservación [17]. El suministro de agua potable oportuno y seguro representa un esfuerzo para salvaguardar la salud pública y la calidad de vida en la población [18].

De forma lamentable la mayoría de la población en países en vías de desarrollo padece problemas de salud, a causa de la contaminación del agua. Como consecuencia de ello, cada año fallecen más de tres millones de infantes menores de cinco años por enfermedades causadas por distintos microorganismos o contaminantes de origen industrial en el agua [18]. Entendiendo que la contaminación se refiere a la introducción de cualquier agente, químico, físico o biológico, cuya presencia o acumulación de este genere efectos nocivos en el entorno natural, a la salud y al bienestar de la población [19].

La contaminación del agua se refiere como aquella acción de introducir algún material que altere su calidad y su composición química. La OMS (Organización Mundial de la Salud) refiere que un agua se encuentra contaminada “cuando su composición se encuentra modificada de tal manera que no reúne las condiciones

necesarias para el uso, que en su estado natural se le hubiera dado” ya sea para consumo humano, la agricultura o alguna industria específica [20]. El agua puede ser contaminada de distintas maneras; sin embargo, algunos de sus principales contaminantes son: los agentes patógenos, los cuales pueden ser bacterias, virus o parásitos provenientes de los desechos orgánicos que están en contacto con el agua; los desechos que requieren oxígeno, aquellos desperdicios que llegan a ser descompuestos por bacterias aerobias; sustancias químicas de origen inorgánico como lo son ácidos, o metales pesados que envenenan el agua; sustancias químicas de origen orgánico como pueden ser el petróleo, plásticos, plaguicidas, detergentes o colorantes; nutrientes vegetales, que generan el crecimiento de plantas acuáticas las cuales pueden agotar el oxígeno disuelto en el agua [20].

Además de lo mencionado, los desechos industriales son una de las principales fuentes de contaminación del agua, algunos de los contaminantes que se producen en las fuentes industriales incluyen: plomo, mercurio, así como nitratos y fosfatos [20].

Una de las industrias que más consume y contamina el agua es la industria textil, porque utiliza una gran cantidad de colorantes en sus procesos de teñido y una gran concentración de ellos termina en las aguas residuales sin un correcto tratamiento. Se estima que alrededor de 700,000 toneladas de colorantes sintéticos se producen al año [21]. De los cuales lamentablemente se calcula que del 10 al 15% se desecha a los efluentes provenientes de operaciones de teñido, y hasta el 50% de los colorantes usados en un baño de colorante nuevo terminan en las aguas residuales después de la coloración. Se calcula que por cada libra de material a teñir se usan de 15 a 20 galones de agua para la coloración reactiva y directa. Además, en el área de lavado, el agua residual contiene subproductos; colorante hidrolizado, colorante intacto, así como sustancias químicas auxiliares para poder llevar a cabo dichos procesos [22]. Por todo lo anterior, la Corporación para la Investigación Socioeconómica y Tecnológica en su clasificación industrial cataloga a los efluentes del sector textil como de alto impacto ambiental y los limita como vertidos de “Alta Significación Ambiental-ASA” [23].

## 1.8 Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de las aguas residuales es necesario, sus inicios datan de finales del año 1800, como consecuencia de la estrecha relación que existe entre la contaminación de los caudales y cuerpos de agua causando enfermedades no solo a los seres humanos, también a la flora y fauna [24]. En un inicio, el tratamiento se llevaba a cabo por medio del vertido de las aguas al suelo con el fin de purificarla absorbiéndola; sin embargo, la superficie de los terrenos donde se llevaba a cabo este tratamiento, fueron superados prontamente por la cantidad del agua que se buscaba procesar. Con la finalidad de subsanar estos problemas se buscaron nuevos métodos para realizar tratamiento de las aguas residuales, estudiando diferentes procesos entre los que se encuentran: [24]

- Precipitación química
- Digestión de fangos
- Filtración intermitente en arena
- Filtración en lechos de contacto
- Aireación de aguas residuales
- Proceso de lodos activados

Hoy en día los tratamientos del agua residual se pueden llevar a cabo por medio de tratamientos convencionales o avanzados, siendo los convencionales los más usados, estos se dividen en tres: el tratamiento primario, secundario y terciario.

El tratamiento primario se encarga de reducir aceites, grasas, arenas y sólidos gruesos por medio de distintas etapas, siendo estas: remoción de sólidos, remoción de arena y maceración, para finalmente llegar a la sedimentación. El tratamiento secundario, se diseñó para poder degradar esencialmente el contenido biológico en el agua, el cual puede derivar de: residuos humanos, de alimentos, jabones y detergentes, en esta parte del tratamiento se ocupan procesos de: desbaste, fangos activados, camas filtrantes (camas de oxidación), placas rotativas y espirales, reactor biológico de cama móvil, filtros aireados biológicos, reactores

biológicos de membrana y finalmente una sedimentación secundaria; para terminar con un tratamiento convencional se lleva a cabo el tratamiento terciario, el cual tiene como finalidad aumentar la calidad del líquido vital para alcanzar el estándar requerido antes de que sea liberado a un ambiente receptor (mar, río, lago, campo, etc.). Los métodos que pueden ser utilizados en el tratamiento terciario son: el proceso de filtración, lagunaje, tierras húmedas construidas, remoción de nutrientes o una desinfección por medio de ozono, luz ultravioleta o con cloro [17].

Por otra parte, los tratamientos avanzados se basan en distintos procesos, como lo son:

- Procesos Electroquímicos
- Intercambio Iónico
- Tecnología de Membranas
- Adsorción

Para este trabajo nos centraremos en el proceso de adsorción el cual es del interés para realizar la presente investigación.

## **1.9 Proceso de adsorción**

La adsorción es un proceso de transferencia de masa en la que sustancias presentes en una fase líquida se adsorben o concentran en la superficie de otra fase sólida y por lo tanto se eliminan del líquido que las contenía, es por ello que la adsorción se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie de la fase sólida recibe el nombre de adsorbato, mientras que la fase que retiene a esta sustancia (fase sólida) se llama adsorbente. Durante el proceso de adsorción, las especies disueltas en la fase líquida se transportan por medio de difusión a la superficie del adsorbente, siendo este comúnmente un sólido poroso, para posteriormente adsorberse en la superficie del sólido poroso [17, 25]. La adsorción es un fenómeno general; sin embargo, solo pocos sólidos tienen la suficiente especificidad y capacidad de adsorber sustancias disueltas en agua, y ser

útiles como adsorbentes industriales. Los materiales adsorbentes tienen la capacidad de adsorber determinada cantidad de algunas sustancias, y su capacidad de adsorción dependen de su área superficial específica, porque los adsorbatos se concentran en la superficie del adsorbente [17, 26].

Frente a la necesidad de adquirir agua de mayor calidad, se ha generado mayor auge en el tratamiento de aguas por medio de adsorción. La adsorción es considerado un tratamiento de refinamiento pues se aplica posterior a un tratamiento biológico en los tratamientos convencionales, con la finalidad de eliminar compuestos que causan sabores, color y olores no característicos del agua, como pueden ser sustancias químicas orgánicas de origen sintético y natural, precursores de subproductos de desinfección y componentes inorgánicos entre los que se incluyen: perclorato, arsénico y metales pesados, los cuales pueden ser responsables de problemas en la salud [25, 26].

Las especies contaminantes del agua pueden llegar a concentrarse en la superficie del adsorbente por medio de dos formas: por reacción química (quimisorción) o atracción física (fisorción).

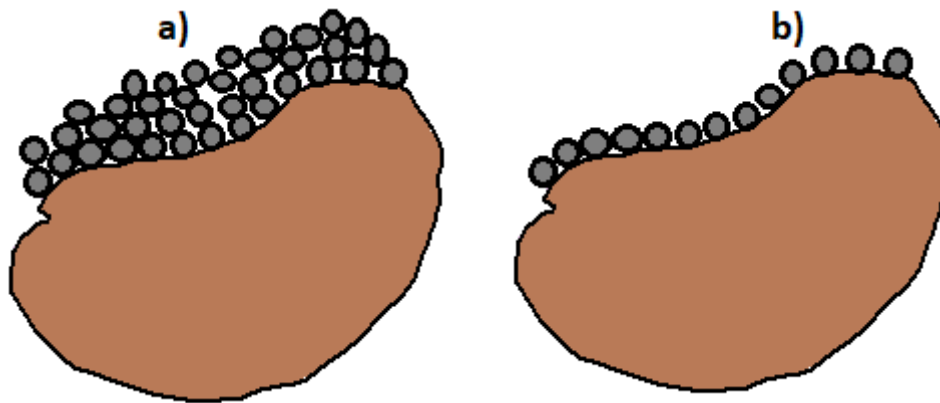
*i) Fisorción*

Es un proceso relativamente rápido el cual es causado por diferentes mecanismos de unión como las fuerzas de Van Der Waals. Este proceso es reversible, es decir, el adsorbato se desorbe en respuesta a una disminución de la concentración de la solución buscando un equilibrio. Este mecanismo es el más común para el tratamiento de agua, además de ser un proceso exotérmico llegando a liberar calor de 4 a 40 kJ/mol [25].

*ii) Quimisorción*

Es el resultado de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato por medio de una reacción química, implicando la transferencia de electrones entre estos, pudiendo formar un enlace químico en la superficie del adsorbente. Comúnmente es un proceso irreversible, donde la desorción de adsorbato va acompañada de un cambio químico. El calor de adsorción en la quimisorción es superior a los 200

$\text{kJ/mol}$  [25]. La principal desventaja presentada por la quimisorción es que una vez que la superficie del adsorbente es cubierta por una sola capa de las moléculas adsorbidas, esta queda saturada. Langmuir propuso que la quimisorción solo permite la formación de una capa unimolecular, mientras que la fisisorción puede permitir el origen de capas adicionales a la ya formada (Figura 13) [17].



**Figura 13.** Tipos de adsorción, fisisorción (a), quimisorción (b).

### 1.10 Polímeros adsorbentes

Los polímeros adsorbentes pueden ser de origen sintético o natural, estos materiales tienen la capacidad de adsorber o retener moléculas o bien partículas en su superficie, los cuales tienen un área superficial específica, así como una estructura compuesta por diversos grupos funcionales que les permiten tener interacción con el adsorbato y poder llevar a cabo la adsorción del mismo. Generalmente, este tipo de polímeros tiene una estructura tridimensional entrecruzada en forma de red que permite aumentar su área superficial e interacción con los distintos adsorbatos mejorando la capacidad de adsorción de los mismos.

Los primeros polímeros utilizados como adsorbentes fueron de origen natural, por ejemplo los polisacáridos, la celulosa, la quitina, la pectina, lignina y el alginato los cuales son capaces de adsorber contaminantes presentes en el agua, pues estos materiales tienen una alta porosidad, además de contar con una gran superficie de contacto y grupos funcionales que permiten la interacción con las sustancias a adsorber. Sin embargo, en busca de mejorar dichas características



este tipo de polímeros han sido modificados para aumentar el área superficial específica y así mismo agregar o modificar los grupos funcionales presentes en su estructura, con la finalidad de mejorar sus propiedades permitiéndoles tener una mejor capacidad de adsorción [27].

La necesidad de tener a disposición mejores materiales adsorbentes, direccionó líneas de investigación centradas en diseñar y sintetizar polímeros adsorbentes con mejores capacidades de adsorción, los cuales tengan características específicas como lo son: alta estabilidad mecánica y química que les permita ser usados en condiciones drásticas (altas temperaturas, presiones, diversos intervalos de pH, entre otras); estructura porosa adecuada, teniendo una gran área de contacto y permitiendo la difusión dentro del medio poroso; un gran número de grupos funcionales que le ayude a determinar su selectividad y capacidad de adsorción [28]. Hoy en día, existen polímeros sintéticos y naturales que tienen la capacidad de adsorber y que son utilizados para la remediación de aguas residuales o bien el saneamiento de suelos contaminados con metales pesados y compuestos orgánicos que afectan a los ecosistemas. Algunos de estos polímeros son:

*Polímeros de ciclodextrina*, estos son polímeros cíclicos derivados de la glucosa que tienen la capacidad de adsorber diversos compuestos orgánicos en el interior de su estructura anular hidrofóbica, siendo utilizado en aplicaciones de encapsulación y liberación de compuestos bioactivos [29].

*Polímeros derivados de poli(acrilamida)*, comúnmente este tipo de polímeros son empleados en el tratamiento del agua y efluentes, pues tiene la capacidad de adsorber partículas suspendidas como lo son coloidales o sustancias orgánicas disueltas en el agua. Por lo general son usados en procesos de clarificación, floculación y sedimentación [30].

*Polímeros de quitosano*, estos polímeros de origen natural son empleados para la eliminación de agentes contaminantes de origen orgánico, así como de metales pesados y colorantes presentes en aguas residuales y suelos. El quitosano es un polielectrolito obtenido de la modificación química de la quitina, la cual se puede

hallar en la cáscara de los crustáceos. El quitosano, tiene la propiedad de adsorber por la presencia del grupo básico amina primaria, además tiene facilidad de formar puentes de hidrógeno con moléculas orgánicas y así adsorberlas [31].

## 1.11 Colorantes

Un colorante es aquella sustancia que posee color (o puede desarrollarlo por medio de una reacción química), este debe poder transferir dicho color al medio donde se aplica, cabe señalar que algunos colorantes son específicos para distintos sustratos, por lo cual solo pueden transferir el color a estos [32].

Los colorantes pueden ser clasificados tomando tres enfoques principales:

- *El uso y/o los materiales a los cuales están destinados.*
  - Cerámicas y vidrios
  - Alimentos y cosméticos
  - Plásticos
  - Pinturas y barnices
  - Textiles y otras fibras
  - Fotografía y sensibilizadores fotográficos.
  - Tintas tipográficas
  - Abrillantadores y fluorescentes, etc. [21]
- *Los métodos de aplicación en el teñido de fibras: clasificación textil.*

En la industria textil son utilizados diversos tipos de fibras (algodón, lana, nylon, poliéster, etc.) es por ello que se utilizan distintos métodos de teñido según la capacidad y grado de fijación de los colorantes (Tabla 1) [21].

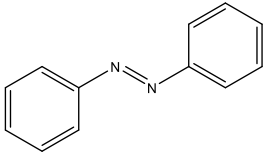
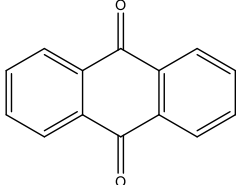
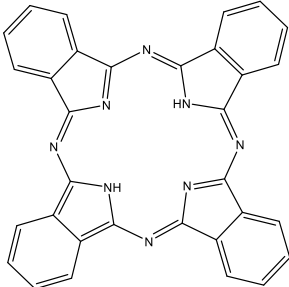
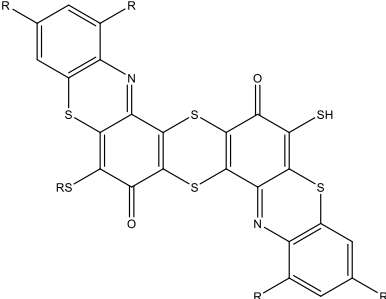
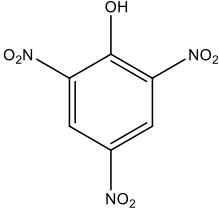
**Tabla 1.** Clasificación de los colorantes según su método de aplicación [33].

<b>Tipo</b>	<b>Fibras</b>	<b>Método de aplicación</b>	<b>Grupos Cromóforos</b>
Ácidos	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel.	Normalmente se utilizan baños de tinte neutros a ácidos.	Azo, antraquinona, trifenilmetano, nitro y nitroso.
Básicos	Papel, poliacrilonitrilos, nylon, poliéster y seda.	Utilizando baños de tinte básicos.	Azo, trimetilmetano y antraquinona.
Directos	Algodón, rayón, piel y nylon.	Inmersión de la fibra en un baño con un electrolito, por medio de la formación de puentes de hidrógeno.	Azo
Dispersos	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos.	En forma de presión coloidal con altas temperaturas y presión. Generando la unión del colorante por interacciones dipolares.	Azo, antraquinona y nitro.
Mordaz	Lana, piel y algodón.	Aplicado en conjunto con sales de Cr.	Azo y antraquinona.
Reactivos	Algodón, lana, seda y nylon.	Los grupos reactivos del colorante reaccionan con los grupos funcionales de la fibra para enlazarse covalentemente bajo la influencia de la temperatura y el pH.	Azo y antraquinona.
Al azufre	Algodón y rayón.		Estructuras indeterminadas.
A la tina	Algodón, rayón y lana.	Reducción con hidrosulfito de sodio, posterior de la impregnación se oxida.	Antraquinona e índigos.

- *La constitución química del colorante: clasificación química.*

Esta clasificación puede ser observada en la Tabla 2 donde se agrupan las diversas familias de colorantes, así como su grupo cromóforo de mayor a menor importancia en la industria textil (Tabla 2) [21].

**Tabla 2.** Clasificación de los colorantes según su estructura química [21].

Familia	Grupo cromóforo	Descripción
Azóicos		Es el grupo más importante en la industria textil, con un 70% de fabricación de los colorantes orgánicos del mercado, teniendo una gama de colores que va entre el azul y el amarillo.
Antraquinonas		Son quinonas tricíclicas derivadas del antraceno donde comúnmente tiene uno o más grupos hidroxilo, teniendo una gama de colores que va entre el amarillo y el violeta.
Ftalocianina		Este tipo de colorantes se encuentran formados por la unión de cuatro grupos de isoindol (dos anillos fusionados, uno bencénico y una piridina) por medio de cuatro átomos de nitrógeno, formando un anillo de 16 átomos: 8 de nitrógeno y 8 de carbono, alternados con dobles enlaces conjugados.
Sulfuro		Grupo de colorantes que son completamente insolubles en agua, pero solubilizables por reducción, teniendo una gama de colores bajos y apagados.
Nitro		Grupo de colorantes incoloros cuando se encuentran aislados. Su absorción de la radiación electromagnética se encuentra cercana a la del campo visible por combinación de grupos auxocromos débiles, tiene una tonalidad amarillenta.

Es inevitable la superposición de ambas clasificaciones, porque un colorante con la misma fórmula molecular puede ser usado tanto para alimentos como para la industria textil. Generalmente, los colorantes son diferenciados por el grupo cromóforo destinado para un uso en particular [32]. Los colorantes que son comúnmente utilizados en la industria textil son los de la familia azo o colorantes

azóicos, que destacan por tener en su estructura un doble enlace entre dos átomos de nitrógeno, hoy en día la mayoría de estos colorantes son de origen sintético los cuáles lamentablemente no son biodegradables [21].

## 1.12 Adsorción de colorantes

En la actualidad hay un creciente interés por desarrollar nuevas tecnologías que permitan la remediación de los efluentes de las industrias (aguas residuales), con la finalidad de obtener agua de calidad óptima para ser reutilizada en algún proceso. Un efluente particular son los generados por la industria textil, la industria textil es considerada como una de las principales consumidoras de agua. La descarga del agua residual textil sin tratamiento modifica diversas características de los cuerpos de agua, como lo son el color, la penetración de la luz, la DQO y la DBO, así como el pH, la temperatura, etc., es por ello que se han empleado diversos métodos para remediar dicha problemática, siendo uno de ellos la adsorción [34].

En el proceso de adsorción de colorantes se han empleado distintos materiales adsorbentes, entre los que se pueden mencionar: caolín, perlita, dolomita, zeolitas, carbones activados derivados de residuos agrícolas, almidón, celulosa, ciclodextrinas y polímeros [34]. El carbón activado es uno de los materiales que más estudios tiene para la adsorción de colorantes textiles, porque es un material altamente eficiente y económicamente accesible, puede ser preparado a partir de residuos vegetales ricos en celulosa. Algunas de las propiedades con las que cuenta el carbón activado, es una gran área superficial específica y estabilidad química, dándole la facilidad de ser utilizados en la preparación de diversos materiales compuestos [35]. Se ha reportado la eliminación de diversos colorantes textiles como el azul de metileno y el verde básico 4, usando un compuesto a base de carbón activado y magnetita. También se ha reportado un material compuesto de carbón activado con  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  para la eliminación del colorante anaranjado ácido [36]. Estudios recientes han demostrado que de igual manera los colorantes rojo ácido 97 y anaranjado reactivo 122 pueden ser eliminados con facilidad con

carbones producidos a partir de cáscara de plátano, cáscara de café, de nuez, de mangostán y de naranja dulce [37].

Con la finalidad de buscar alternativas para la obtención de carbones activados, estos han sido preparados a partir de diferentes residuos agroindustriales ricos en celulosa, algunos de estos son la cáscara de coco, desechos de mazorca de maíz y semillas de aguacate. Estos carbones activados adsorben colorantes ácidos, básicos y reactivos. Los carbones a base de cáscara de maní en polvo son selectivos para la adsorción de colorantes aniónicos. Así mismo, los adsorbentes preparados de las semillas de guayaba son útiles en la eliminación de colorantes ácidos y los carbones activados obtenidos de los desechos de racimos de palma para los colorantes básicos [37]. Por otra parte, algunos de estos carbones activados tienen una baja capacidad de adsorción como lo son la cascarilla de arroz (40.6 mg/g), cascarilla de avena (38.2 mg/g), cáscara de plátano (20.8 mg/g), cáscara de naranja (18.6 mg/g) y ceniza vegetal (12.7 mg/g), por lo cual hace que estos materiales sean poco atractivos para la remediación de aguas residuales, aunque su costo sea bajo [4].

Por otra parte, otros materiales que han mostrado relevantes capacidades de adsorción para colorantes son los polielectrolitos. Los estudios han demostrado que los polielectrolitos tienen capacidades de adsorción superiores en comparación con los adsorbentes convencionales antes mencionados. Entre estos polielectrolitos se encuentra el ácido polimetacrílico, el cual es capaz de adsorber hasta 169.64 mg/g de azul de metileno, mientras que para el amarillo básico 28 tiene la capacidad de adsorción de 102 mg/g, así mismo el poli(epiclorhidrinadimetilamina) se ha usado para la adsorción del azul reactivo K-GL con una capacidad máxima de adsorción de 68.69 mg/g. Los polielectrolitos que contienen grupos de ácido sulfónico en su estructura tienen una capacidad de adsorción para diversos colorantes que oscila entre los 100 y 160 mg/g. De igual manera se ha reportado que el poli(*p*-acrilóiloxi benzaldehído) modificado con ácido *p*-amino-fenil sulfónico tiene una capacidad de adsorción para colorantes catiónicos que va desde los 192.31 a los 416.67 mg/g, mientras que el macroelectrolito 2,2,4,6-tetrakis-[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)]

fenoxi]-4,6-bis-[4-formilfenoxil] ciclotrifosfaceno puede adsorber de 181.82 a 344.83 mg/g de este tipo de colorantes. Polímeros semisintéticos derivados de quitosano también han sido utilizados para adsorber colorantes básicos y directos mostrando una capacidad de adsorción superior a los 188 mg/g en soluciones acuosas, mientras que en efluentes industriales alcanzan porcentajes de remoción superiores al 90%. Por lo tanto, el diseño y síntesis de nuevos polímeros con capacidades de adsorción de colorantes sigue siendo una línea de investigación prometedora en el desarrollo de materiales útiles para el tratamiento del agua residual de la industria textil [4, 36].

## Justificación

Los materiales poliméricos tienen un sin fin de aplicaciones por lo cual se ven envueltos en nuestra vida cotidiana. Las aplicaciones de los polímeros van desde prendas de vestir y calzado hasta membranas, resinas de intercambio iónico, semiconductores, entre otras. Un tipo especial de polímeros son los polielectrolitos, los cuales por sus características estructurales pueden aplicarse en el proceso de adsorción de compuestos orgánicos (como los colorantes) o iones metálicos, que contaminan grandes volúmenes de agua. Por lo tanto, el diseño y síntesis de polielectrolitos es una línea de investigación activa en la ciencia de los polímeros.

En este trabajo se reporta el diseño y síntesis de un nuevo polianfolito el cual tiene unidos covalentemente grupos iónicos ácidos (fosfónico) y básicos (piridínicos), con la finalidad de evaluar su capacidad de adsorción de colorantes textiles ácidos y básicos. Obteniendo un nuevo material polimérico adsorbente como alternativa en el tratamiento y la remediación de las aguas residuales generadas por la industria textil.

## Objetivos

### Objetivo general

Diseñar y sintetizar un polianfolito funcionalizado con grupos fosfónico y piridinico para evaluar su aplicación en la remoción de colorantes textiles en soluciones acuosas ideales mediante adsorción.

### Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar el monómero básico 4-alilpiridincarbamato (4APC).
2. Homopolimerizar el monómero ácido bis(2-metacrililoiloxietilfosfónico) (BMAEP) vía radicales libres.
3. Copolimerizar el monómero 4APC con el monómero comercial ácido bis(2-metacrililoiloxietilfosfónico) (BMAEP) vía radicales libres.



4. Realizar la caracterización química y fisicoquímica de los polielectrolitos.
5. Aplicar los polielectrolitos en la adsorción de colorantes textiles en soluciones ideales.
6. Estudiar la interacción adsorbato-adsorbente por medio de la construcción de isothermas de adsorción aplicando la isoterma de Langmuir.

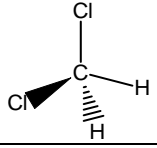
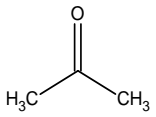
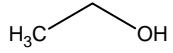
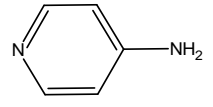
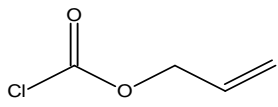
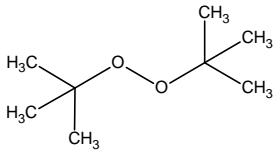
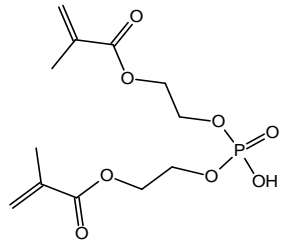
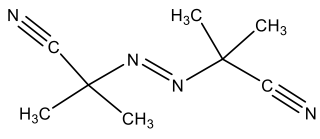
## Metodología experimental

### 2.1 Equipos

- 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 deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se dan en ppm. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) están expresadas en Hertz (Hz). La multiplicidad de las señales en los espectros de RMN- $^1\text{H}$ , se abrevia como s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple y m: señal múltiple.
- 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  $4\text{ cm}^{-1}$ .
- La reacción de síntesis fue monitoreada por medio de cromatografía en capa fina, empleando como fase estacionaria cromatoplasmas de sílica gel con un espesor de capa de 0.22 mm de la marca MERCK. Mientras que como fase móvil se empleó diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y como revelador se utilizó una lámpara de luz UV Spectroline modelo Enf-240C.
- Las mediciones del comportamiento térmico de los materiales (comonomero y polímero) fueron realizadas en un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851<sup>e</sup> de Mettler-Toledo. Las mediciones se realizaron a una temperatura comprendida entre  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , a una razón de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , usando como atmósfera nitrógeno con un flujo de  $0.5\text{ cm}^3/\text{min}$ .
- La cuantificación de los colorantes en soluciones acuosas se realizó mediante estudios de espectrofotometría UV-Vis, construyendo curvas de calibración para cada uno de los colorantes preparando soluciones a distintas concentraciones en el rango de los  $200\text{-}2000\text{ mg}/\text{dm}^3$ . Cada una de las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro HACH DREL /2400, usando la longitud de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{\text{max}}$ ) como longitud de onda de detección.

## 2.2 Reactivos y Disolventes

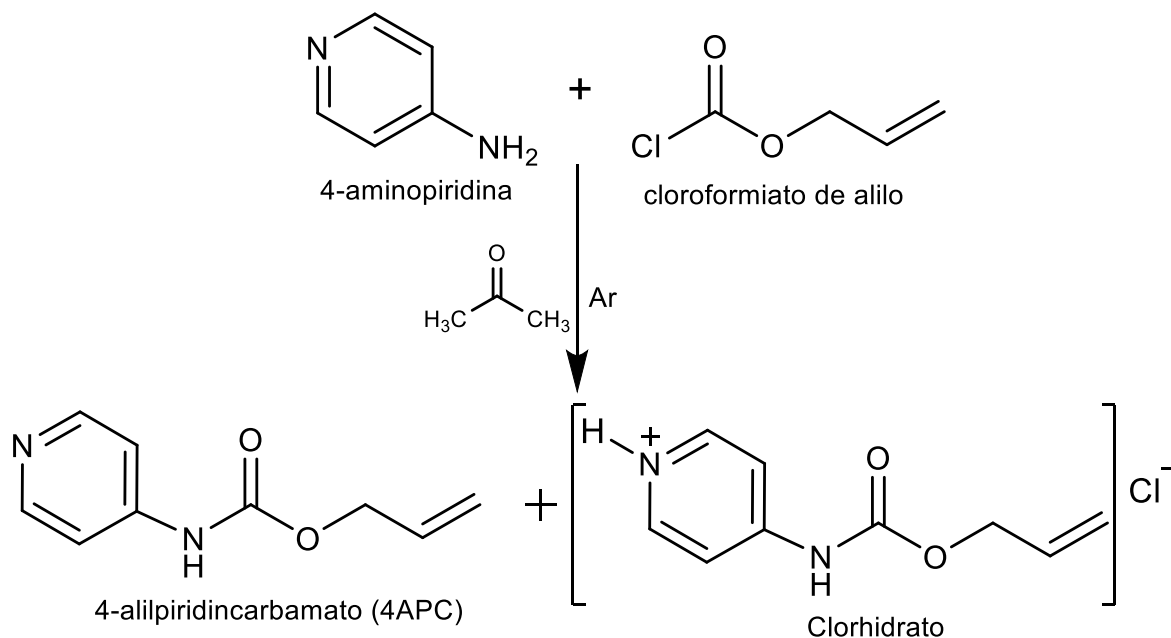
Tabla 3. Reactivos y disolventes.

Compuesto	Características	Estructura
Diclorometano	Marca: J. T. Baker Peso molecular: 84.93 g/mol Densidad: 1.33 g/cm <sup>3</sup> Punto de ebullición: 39.6 °C	
Acetona	Marca: Distribuidora Química Alvi Peso molecular: 58.08 g/mol Densidad: 0.788 g/cm <sup>3</sup> Punto de ebullición: 56 °C	
Etanol	Marca: Distribuidora Química Alvi Peso molecular: 46.07 g/mol Densidad: 0.789 g/cm <sup>3</sup> Punto de ebullición: 78.37 °C	
4-aminopiridina	Marca: Sigma Aldrich Peso molecular: 94.11 g/mol Densidad: 1.26 g/cm <sup>3</sup> Punto de ebullición: 274 °C	
Cloroformiato de alilo	Marca: Sigma Aldrich Peso molecular: 120.56 g/mol Densidad: 1.13 g/cm <sup>3</sup> Punto de ebullición: 109 °C	
Hidróxido de amonio	Marca: J. T. Baker Peso molecular: 35.04 g/mol Densidad: 0.880 g/cm <sup>3</sup> Punto de ebullición: 37.7 °C Punto de fusión: -91.5 °C	NH <sub>4</sub> OH
Peróxido de di- <i>t</i> -butilo	Marca: Sigma Aldrich Peso molecular: 146.2 g/mol Densidad: 0.80 g/cm <sup>3</sup> Punto de fusión: -40 °C	
Ácido bis(2-metacrililoiloxietileno)fosfónico	Marca: Sigma Aldrich Peso molecular: 322.25 g/mol Densidad: 1.28 g/cm <sup>3</sup> Punto de ebullición: 221 °C	
2,2'-azobisisobutironitrilo	Marca: Sigma Aldrich Peso molecular: 164.21 g/mol Densidad: 1.1 g/cm <sup>3</sup> Punto de ebullición: 236.2 °C Punto de fusión: 102 °C	

Los reactivos usados para las reacciones descritas en el presente trabajo se pueden observar en la Tabla 3. Los disolventes fueron purificados y secados de acuerdo con las técnicas que menciona la literatura [38, 39]. La acetona fue secada sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro bajo atmósfera inerte, previo a su uso. El Cloroformiato de alilo fue purificado por destilación antes de su uso.

### 2.3 Síntesis del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC)

En un matraz balón de 100 mL provisto de un agitador magnético se adicionó 35 mL de acetona y 0.0106 moles (2 gramos) de 4-aminopiridina. El sistema fue sellado con una septa y colocado en baño de hielo bajo atmósfera de argón para posteriormente adicionar lentamente 0.0127 moles (1.88 mL) de cloroformiato de alilo. La reacción se mantuvo en agitación constante durante un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. Al término de la reacción se obtuvo un compuesto de color blanco (Esquema 1).



**Esquema 1.** Síntesis del monómero 4APC.

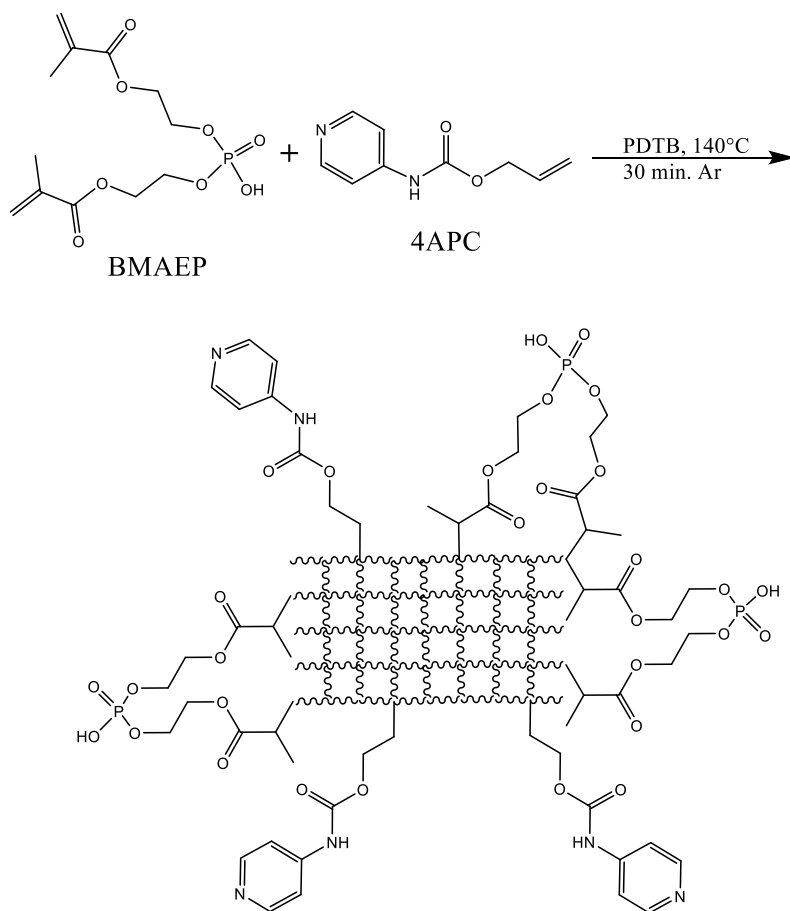
Para purificar el monómero 4APC primero se evaporó el disolvente del medio de reacción. Posteriormente, el crudo de reacción se disolvió en 40 mL de



hinchado que se lavó con acetona para obtener un sólido de color blanco, con un porcentaje en gel del 99.14%. **FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3460 ( $\nu\text{C-H}_{\text{alifático}}$ ), 2953 ( $\nu\text{C-H}_{\text{metilo}}$ ), 1630 ( $\nu\text{C=C}_{\text{metacrílico}}$ ), 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 18.

## 2.5 Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-4APC)

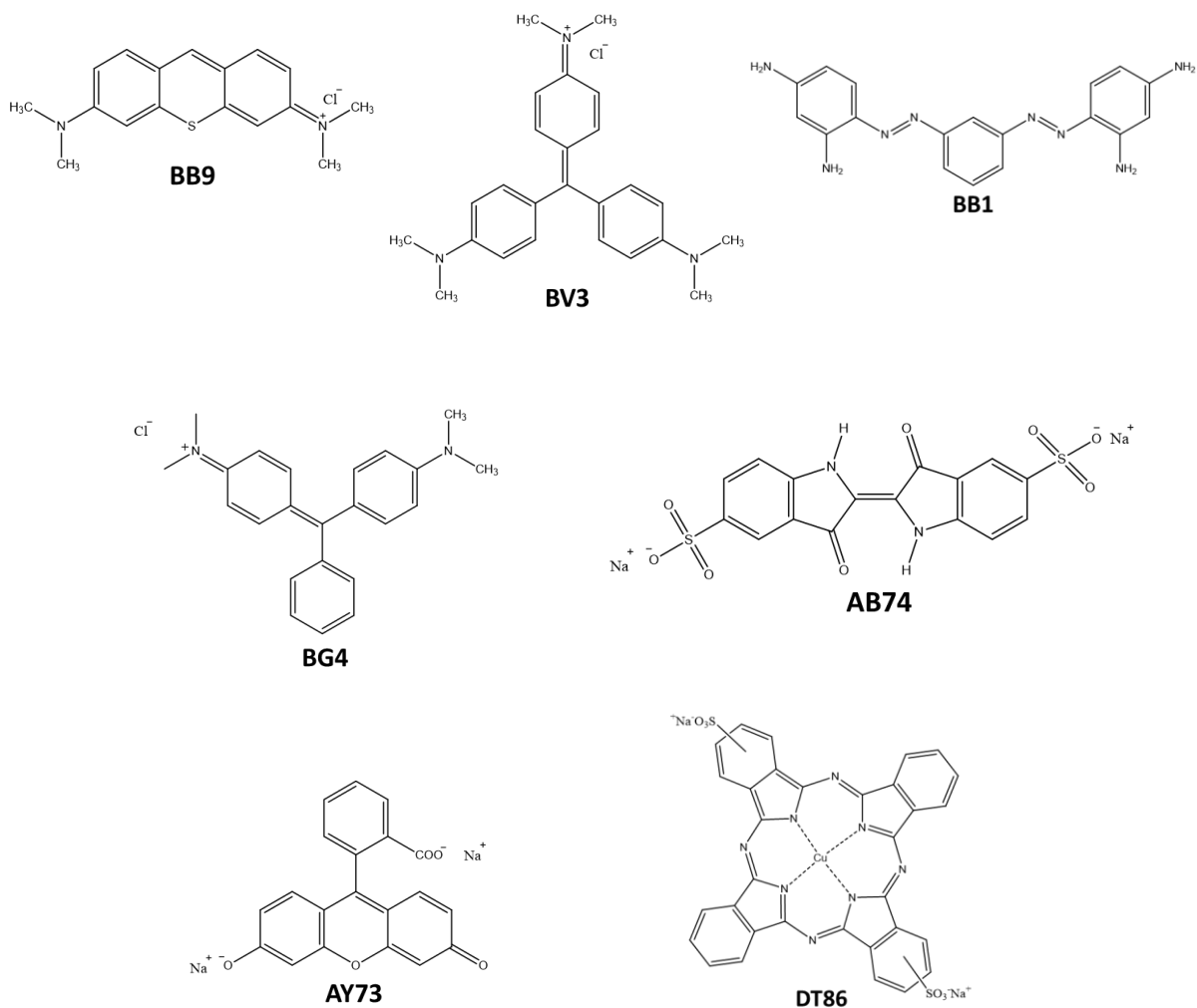
Para la síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-4APC) se llevó a cabo la reacción de copolimerización de los monómeros BMAEP y 4APC. En un tubo de ensayo de 10 mL se adicionó 200 mg (1.1224 mmol) de monómero 4APC, 200 mg (0.6206 mmol) de monómero BMAEP y 12 mg (0.0821 mmol) equivalentes al 3% en peso de iniciador peróxido de di-*t*-butilo (PDTB). El medio de reacción se burbujeó durante 20 min con argón, se selló y se mantuvo a 140 °C durante 30 min. Una vez terminado el tiempo de reacción, se obtuvo un sólido de color blanco. El sólido fue triturado y pesado, para posteriormente realizar la extracción sol-gel. En un vial de 20 mL provisto de un agitador, se colocó el copolímero y se adicionó 10 mL de diclorometano. La mezcla se mantuvo 24 h en agitación constante con la finalidad de eliminar los monómeros que no polimerizaron. El diclorometano se eliminó por decantación, el sólido se secó en una estufa de vacío a 60 °C durante 2 horas, teniendo como resultado un rendimiento del 94.55%. La reacción de polimerización para la obtención del polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) se muestra en el Esquema 3. **FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ); 1726 ( $\nu\text{C=O}_{\text{amida I}}$ ), 1706 ( $\nu\text{C=O}$ ), 1596 ( $\nu\text{C=C}$ ), 1524 ( $\delta\text{N-H}_{\text{amida II}}$ ), 1515 ( $\nu\text{C=N}$ ), 1230 ( $\nu\text{C-N}_{\text{amida III}}$ ), 1058 ( $\nu\text{P=O}$ ), 934 ( $\nu\text{P-O}_{\text{asim}}$ ) Figura 19.



**Esquema 3.** Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-4APC).

## 2.6 Adsorción de colorantes textiles en soluciones ideales

La adsorción de colorantes textiles en soluciones acuosas se estudió con siete colorantes. Los colorantes catiónicos seleccionados fueron; azul de metileno (Basic Blue 9, BB9), Cristal Violeta (Basic Violet 3, BV3), Café Bismarck (Basic Brown, BB1) y Verde Malaquita (Basic Green 4, BG4). Los colorantes aniónicos fueron; Turquesa Sirius (Direct Turquoise 86, DT86), Índigo Carmín (Acid Blue 74, AB74), y Fluoresceína (Acid Yellow 73, AY73), Figura 14. Los colorantes BB9, BV3, BG4 y BB1 contienen grupos amino en su estructura y por lo tanto poseen carácter catiónico. Los colorantes DT86 y AB74 contienen grupos sulfonatos, el colorante AY73 contienen grupos carboxilato los cuales les confieren el carácter aniónico.



**Figura 14.** Estructura de los colorantes.

La cuantificación de los colorantes en soluciones acuosas se realizó mediante espectrofotometría UV-vis. Se construyeron curvas de calibración de cada uno de los colorantes preparando soluciones de concentración en el rango de 200 a 2000 mg/dm<sup>3</sup>. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro HACH DREL/2400 y una longitud de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{max}$ ) fue empleada como longitud de onda de detección. Los datos obtenidos fueron ajustados por el método de mínimo cuadrados. Las ecuaciones de las curvas de calibración y otros datos relevantes de los colorantes se muestran en la Tabla 4.



**Tabla 4.** Características de los colorantes estudiados

Colorante	Colour Index	Clave	Carácter	$\lambda_{\max}$ (nm)	Curva de Calibración	R <sup>2</sup>
Azul de metileno	Azul Básico 9	BB9	Catiónico	665	$C = \frac{Abs}{0.2741}$	0.9926
Cristal violeta	Violeta Básico 3	BV3	Catiónico	590	$C = \frac{Abs}{0.2885}$	0.9945
Café Bismarck	Café Básico 1	BB1	Catiónico	468	$C = \frac{Abs}{0.0578}$	0.9908
Verde Malaquita	Verde Básico 4	BG4	Catiónico	615	$C = \frac{Abs}{0.2221}$	0.997
Índigo carmín	Azul Ácido 74	AB74	Aniónico	468	$C = \frac{Abs}{0.0146}$	0.9829
Turquesa sirius	Turquesa directo 86 74180	DT86	Aniónico	624	$C = \frac{Abs}{0.0241}$	0.9955
Fluoresceína	Amarillo Ácido 73	AY73	Aniónico	615	$C = \frac{Abs}{0.1678}$	0.9857

La adsorción de colorantes en soluciones acuosas fue evaluada a través del proceso de adsorción y la construcción de isothermas de adsorción. El porcentaje de adsorción de los colorantes BB9, BV3, BG4, BB1, DT86, AB74, y AY73 en soluciones se realizó a partir de soluciones con una concentración inicial de 300 mg/dm<sup>3</sup> con 5 g/dm<sup>3</sup> de material adsorbente. Una vez que se prepararon las soluciones estas fueron colocadas en un agitador orbital Shaker KJ-201BD durante 24 horas a temperatura ambiente (303 K). Al término de la adsorción se tomó alícuotas de cada colorante y se registraron por espectrofotometría. Para calcular la cantidad adsorbida de colorante en el polímero se utilizó la Ecuación 1.

$$a = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Donde  $a$  es la cantidad adsorbida en mg/g,  $V$  es el volumen de la solución en dm<sup>-3</sup>,  $C_i$  la concentración inicial en mg/dm<sup>3</sup>,  $C_t$  la concentración en el tiempo  $t$  en mg/dm<sup>3</sup> y finalmente  $m$  es la masa del adsorbente usado en g.

Con el fin de estudiar las interacciones que presenta el adsorbente con sus grupos fosfato, amino y carbonilo en presencia de los colorantes seleccionados se realizó la construcción de isothermas de adsorción. Para ello se prepararon

soluciones acuosas de los colorantes (BB9, BV3, BG4, BB1, DT86, AB74, y AY73) con una concentración en el rango de los 200-2000 mg/dm<sup>3</sup>. Al igual que en el porcentaje de adsorción las soluciones acuosas fueron tratadas por medio de adsorción usando 5 g/dm<sup>3</sup>. Por lo cual las muestras se pusieron en contacto con el material adsorbente en agitación orbital durante 24 horas a temperatura ambiente, una vez finalizado el tratamiento de adsorción se cuantificó la concentración del colorante en cada una de las soluciones por medio de espectrofotometría UV-Vis. Nuevamente, para conocer la cantidad adsorbida de colorante en el material adsorbente se empleó la Ecuación 1 y estos valores se trataron por medio de la formula lineal de la ecuación del modelo de Langmuir (Ecuación 2):

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m} \quad (2)$$

Donde  $a_m$  es la capacidad de la monocapa, mientras que  $K_L$  es la constante de Langmuir. Por medio de la ecuación 3 se calculó el parámetro de equilibrio  $R_L$  el cual indica si la naturaleza de la adsorción es favorable ( $0 < R_L < 1$ ) o no favorable ( $R_L > 1$ ).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_i} \quad (3)$$

Para finalmente, determinar el porcentaje de adsorción de los colorantes textiles a partir de soluciones acuosas con una concentración inicial de 300 mg/dm<sup>3</sup>. Dichas soluciones fueron tratadas según el procedimiento antes descrito y el porcentaje de adsorción se calculó usando la ecuación 4:

$$\%Adsorción = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} * 100 \quad (4)$$

Para esta ecuación  $C_i$  es la concentración inicial, mientras que  $C_{eq}$  es la concentración de equilibrio.

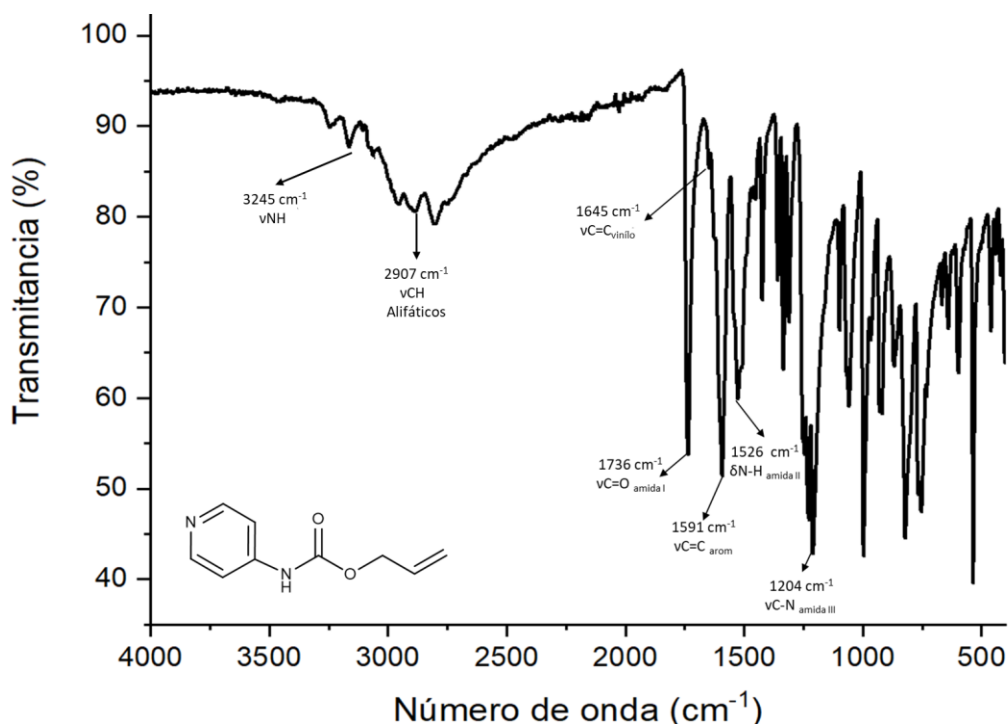
## Resultados y Discusión

### 3.1 Caracterización del monómero (4APC)

La temperatura de fusión del monómero 4APC determinado con la técnica del capilar abierto es de 138 °C. Es soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, THF, acetona, acetato de etilo y DMSO e insoluble en agua. La reacción de síntesis tiene un rendimiento del 27.59%.

#### 3.1.1 Caracterización del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC) por FT-IR

El monómero 4APC fue caracterizado por la espectroscopia FT-IR. El espectro FT-IR del monómero 4APC se muestra en la Figura 15. Las principales bandas de absorción que dan evidencia de la obtención del monómero son las correspondientes a los grupos amida y alílico. En 1736  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de absorción correspondiente al modo de vibración  $\nu\text{C=O}$  (Amida I), en 1526  $\text{cm}^{-1}$  se asignó a la banda de absorción  $\delta\text{N-H}$  (Amida II) y en 1204  $\text{cm}^{-1}$  al modo de vibración de elongación  $\nu\text{C-N}$  (Amida III). En 1591  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda de absorción debida a las vibraciones de elongación  $\nu\text{C=C}$  del anillo aromático. La presencia de la banda de absorción de  $\nu\text{C=C}$  del grupo alílico en 1645  $\text{cm}^{-1}$  es evidencia de la obtención del monómero 4APC. Finalmente, otra evidencia es la ausencia de las bandas correspondientes al grupo amina primaria.

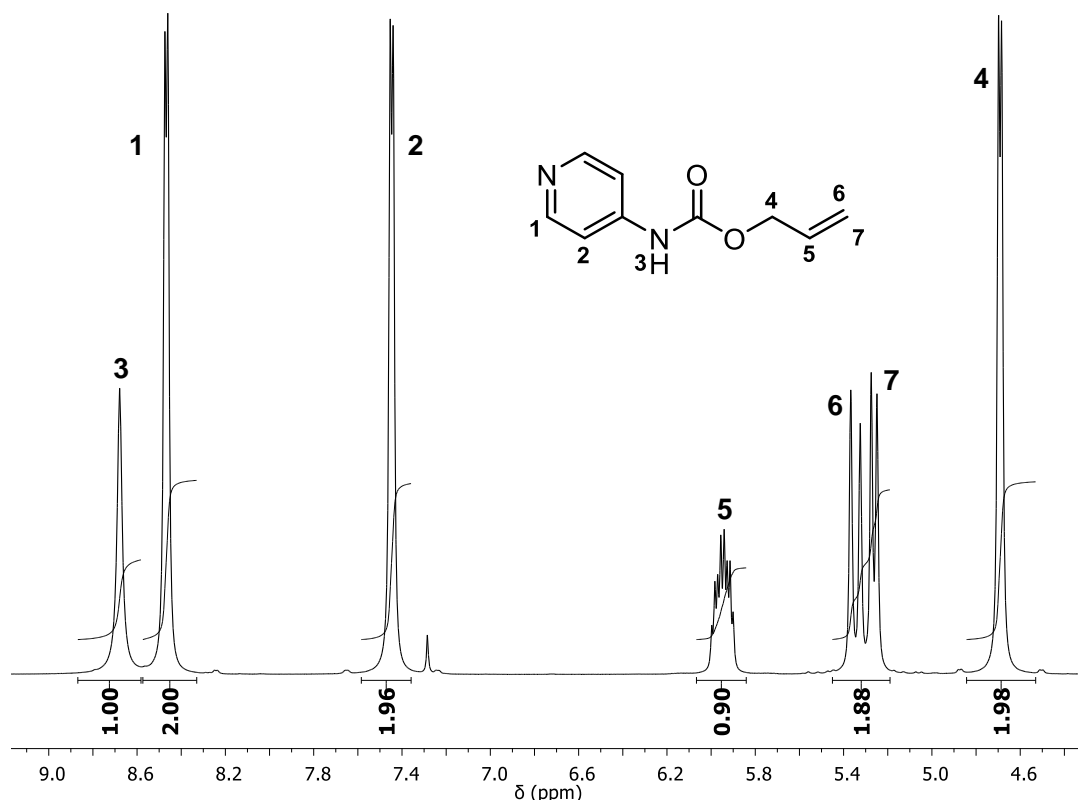


**Figura 15.** Espectro FT-IR del monómero (4APC).

### 3.1.2 Caracterización del monómero 4-allylpiridincarbamato (4APC) por RMN de $^1\text{H}$

En la Figura 16 se observa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del monómero 4APC. En este espectro se observa un total de 7 señales que corresponden a los diez protones presentes en la estructura del monómero. Las señales se encuentran en un intervalo de 9 a 4.5 ppm. La señal simple que se encuentra en 8.68 ppm integra para un protón y corresponde al protón del grupo amida H3. La señal doble en 8.47 ppm ( $J = 5.2$  Hz) integra para dos protones y corresponden a los protones del anillo aromático H1. La señal doble (d) a 7.45 ppm ( $J = 5.2$  Hz) integra para dos protones H2 del anillo aromático. Además, la señal doble de doble de triples (ddt) en 5.95 ppm la cual integra para un protón corresponde a H5 del metino del grupo alilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ). En 5.35 y 5.26 ppm se encuentran las señales dobles que integran para dos protones de manera conjunta las cuales corresponden a los protones del metileno insaturado ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ). Por los valores de las constantes de acoplamiento de las señales es posible indicar que el protón H6 es el de la posición *trans* ( $J = 16.8$

Hz) y la siguiente señal pertenece al protón H7 en posición *cis* ( $J = 10.8$  Hz). Finalmente, en 4.69 ppm ( $J = 5.2$  Hz) se encuentra una señal doble que integra para dos protones y pertenecen al metileno saturado del grupo alilo el cual esta enlazado directamente con el oxígeno del grupo carbamato.



**Figura 16.** Espectro RMN <sup>1</sup>H del monómero (4APC)

### 3.1.3 Caracterización del monómero 4-alilpiridincarbamato (4APC) por RMN <sup>13</sup>C

Para la asignación inequívoca de los átomos de carbono se realizó la espectroscopía en dos dimensiones, HSQC (coherencia heteronuclear cuántica simple) (Anexo A1).

El monómero 4APC también fue caracterizado mediante espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C. En la Figura 17 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 66.1, 131.9 y 118.5 ppm atribuidas a los

carbonos C5, C6 y C7 del grupo alílico. La señal en 153.0 ppm se asignó a C4 del grupo carbonilo del carbamato. Las señales en 150.1 y 112.7 ppm corresponden a los carbonos C1 y C2 del anillo aromático, así como la señal en 146.1 ppm que se atribuyó al carbono del anillo aromático, C3.

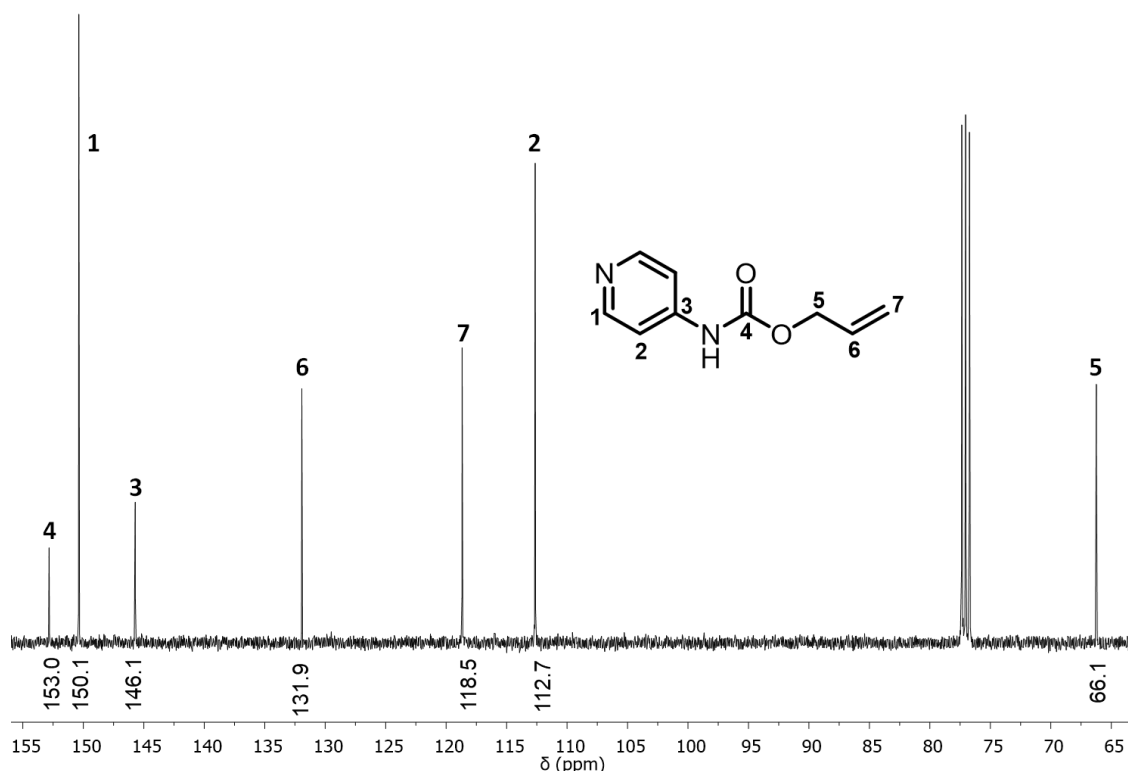
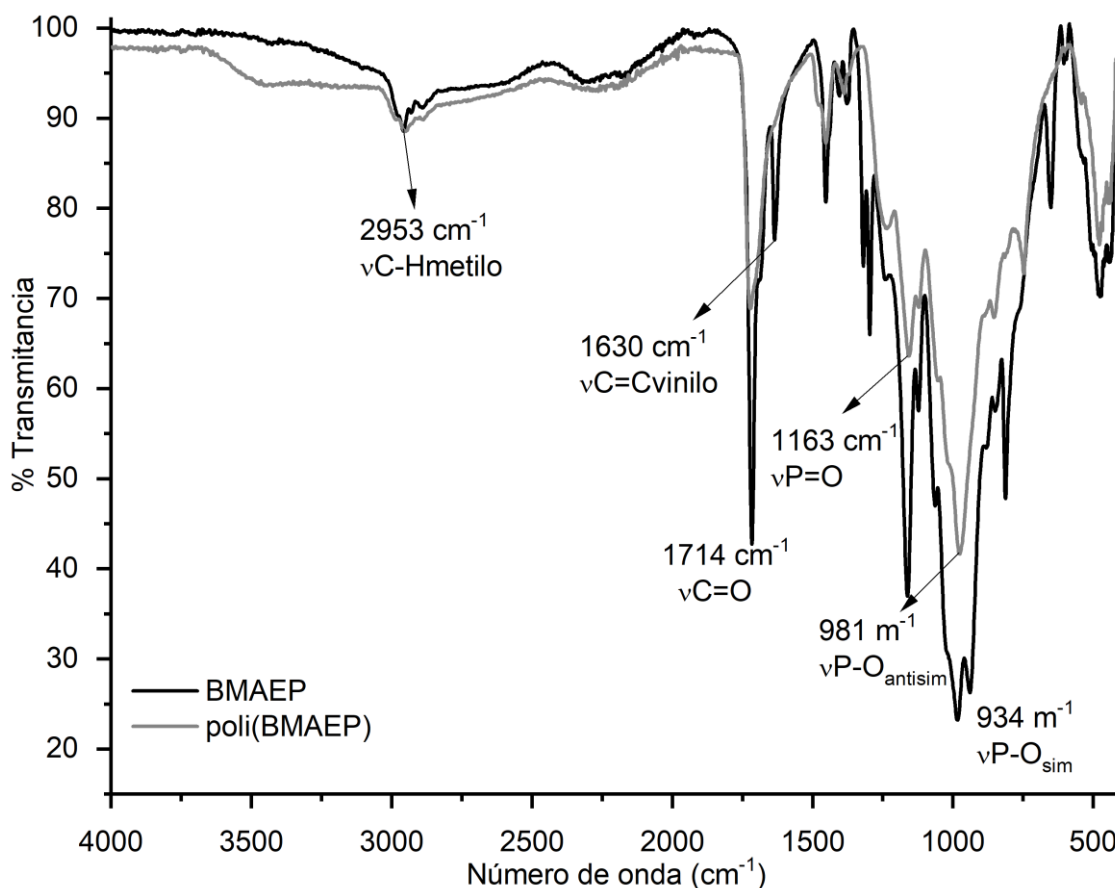


Figura 17. Espectro RMN <sup>13</sup>C del monómero (4APC)

### 3.2 Caracterización del monómero ácido bis(2-metacrililoiloxietileno)fosfónico (BMAEP) y el poli(BMAEP) por FT-IR

La Figura 18 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  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, se observan las bandas que provienen de la unidad monomérica; la vibración del enlace  $\nu$ C=O (del grupo carbonilo) en 1714  $\text{cm}^{-1}$ , la banda correspondiente a la

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



**Figura 18.** Espectro FT-IR del monómero (BMAEP) y el poli(BMAEP).

### 3.3 Caracterización del copolímero poli(BMAEP-co-4APC)

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 el monómero 4APC es un sólido blanco con temperatura de fusión de  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Al copolimerizar forman un sólido blanco que no funden y es insoluble en disolventes orgánicos y en soluciones de ácido o base concentradas debido a la formación de un polímero altamente entrecruzado por la presencia de los dos dobles enlaces en el monómero BMAEP.

En la Tabla 5 se reportan los porcentajes en gel de los polielectrolitos poli(BMAEP) 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.

En el caso del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) el porcentaje en gel fue de 94.55 % menor porcentaje en gel que el poli(BMAEP) debido a la menor reactividad del monómero alílico, cuando es comparado con el monómero acrílico.

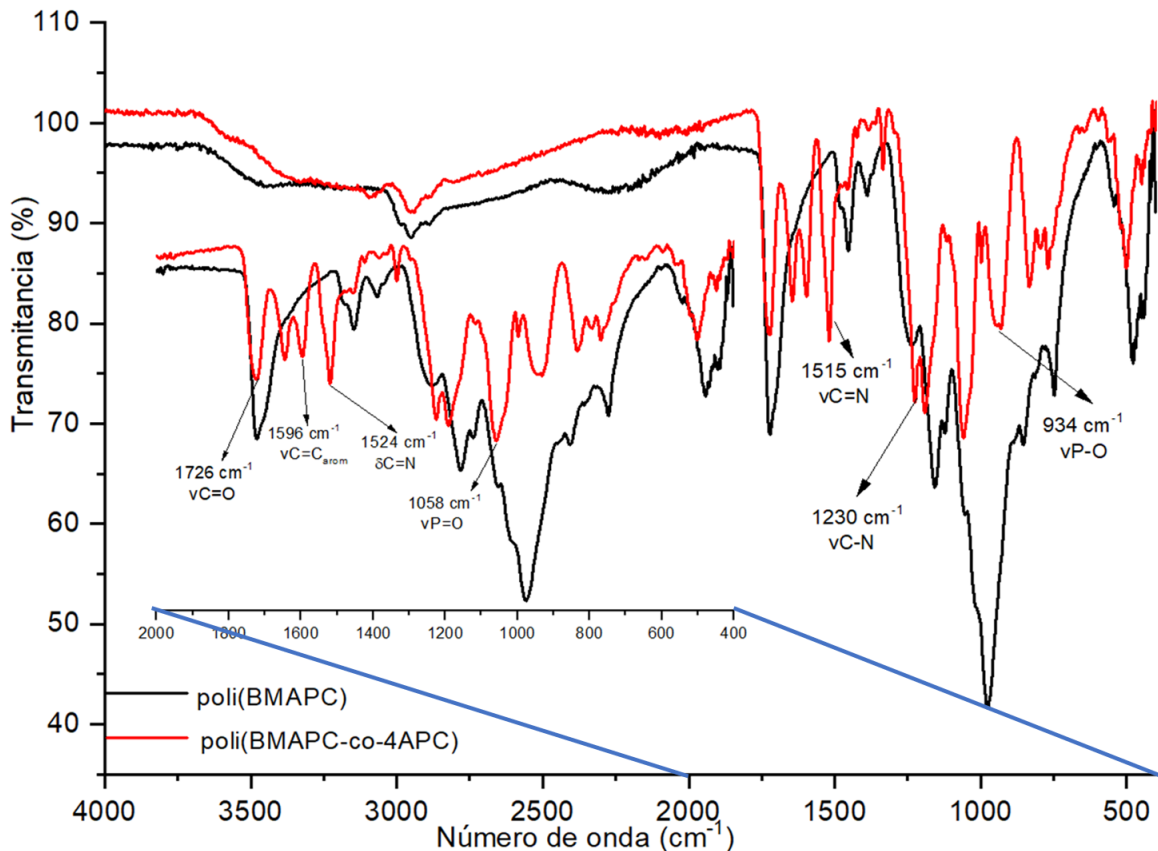
**Tabla 5.** Porcentaje en gel de los polielectrolitos

<i>T</i> (seg)	<i>Poli(BMAEP)</i>	<i>Poli</i> <i>(BMAEP-co-4APC)</i>
<b>600</b>	99.14	-
<b>1800</b>	-	94.55

### 3.3.1 Caracterización del copolímero poli(BMAEP-co-4APC) por FT-IR

La Figura 19 muestra los espectros FT-IR del poli(BMAEP-co-4APC) y el poli(BMAEP). La finalidad de la superposición de ambos espectros es comparar el espectro del homopolímero poli(BMAEP) con el copolímero poli(BMAEP-co-4APC), para corroborar la reacción de copolimerización entre los monómeros BMAEP y 4APC. En el espectro del copolímero poli(BMAEP-co-4APC) se observan las bandas de absorción de ambos monómeros. Las bandas de absorción que provienen del monómero BMAEP son; la banda de absorción debida al modo de vibración del  $\nu\text{C}=\text{O}$  (del grupo carbonilo del éster) en  $1706\text{ cm}^{-1}$ , la banda correspondiente a la vibración del enlace  $\nu\text{P}-\text{O}$  en  $934\text{ cm}^{-1}$  y la banda en  $1058\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración  $\nu\text{P}=\text{O}$ . Las bandas de absorción que provienen del monómero 4APC; en  $1726\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de absorción asociada al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  (Amida I), la cual se traslapa con  $\nu\text{C}=\text{O}$  del monómero BMAEP. En  $1524\text{ cm}^{-1}$  se asignó la banda de absorción  $\delta\text{N}-\text{H}$  (Amida II) y en  $1230\text{ cm}^{-1}$  al modo de vibración de elongación  $\nu\text{C}-\text{N}$  (Amida III). En  $1596\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de absorción debida a  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático, así como en  $1515$  la banda de absorción debida al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$ .





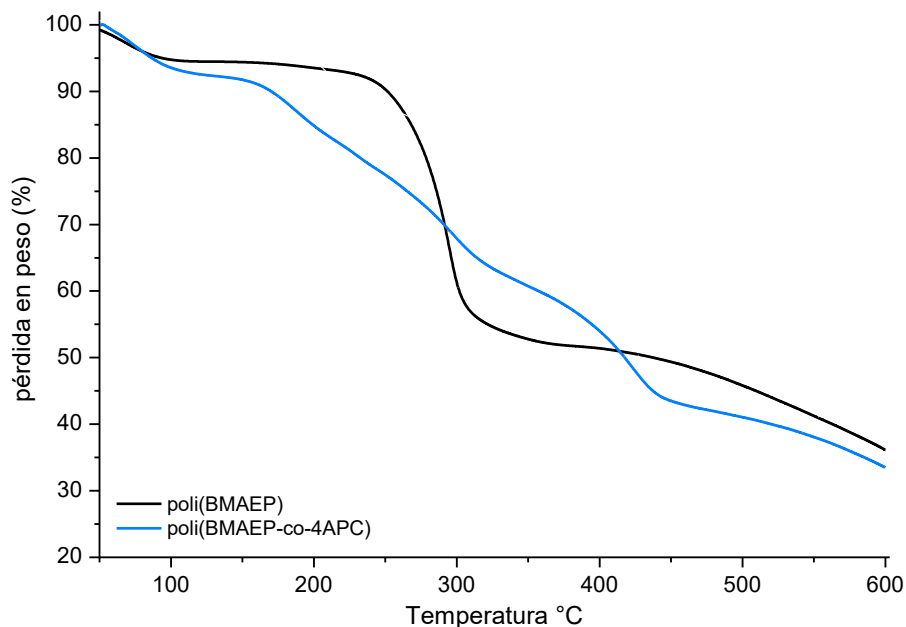
**Figura 19.** FT-IR del poli(BMAEP-co-4APC) y el poli(BMAEP).

### 3.3.2 Análisis Termogravimétrico TGA

Los termogramas de los polielectrolitos se analizaron con el objetivo de obtener información sobre su estabilidad térmica, y descomposición. En la Figura 19 se observan los termogramas del homopolímero poli(BMAEP), como referencia y el copolímero poli(BMAEP-co-4APC)

En la Figura 20, es claro observar la disminución de la estabilidad térmica del copolímero en presencia del monómero 4APC. La justificación de este comportamiento se atribuye a la estructura química del monómero 4APC, ya que en su estructura solo hay un doble enlace terminal de tipo alílico. En la literatura se encuentra reportado que los compuestos con un solo doble enlace alílico difícilmente forman homopolímeros [1], pero en presencia de comonómeros con más de un 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 del polímero, disminuyendo su estabilidad térmica. La disminución de la estabilidad térmica parecería una desventaja para los copolímeros, pero la finalidad de introducir grupos básicos con el monómero 4APC no es el incremento de la estabilidad térmica, sino el generar polianfolitos insolubles con la capacidad de adsorber colorantes ácidos y básicos.



**Figura 20.** Termogramas del homopolímero poli(BMAEP) y poli(BMAEP-co-4APC).

La primera pérdida en peso de ambos polímeros, poli(BMAEP) y poli(BMAEP-co-4APC), en 100 °C corresponde a la pérdida de agua ocluida (5 y 8%, respectivamente). Para el poli(BMAEP) la segunda pérdida en peso a 260°C corresponde a la pérdida de los grupos fosfónico (40 % en peso), posteriormente el último evento térmico corresponde a la descomposición aleatoria de la cadena polimérica.

En el poli(BMAEP-co-4APC) la segunda pérdida en peso desde los 170°C (30 % en peso) se debe a la pérdida del grupo piridino, el tercer evento térmico en 300 °C corresponde a la pérdida en peso de los grupos fosfónicos. El hecho de encontrar los eventos térmicos de ambos monómeros es evidencia de la reacción de copolimerización entre ellos. El último evento térmico del poli(BMAEP-co-4APC)

a 300 °C se debe a la ruptura aleatoria de la cadena polimérica, quedando para ambos polímeros un carbón residual superior al 30% en peso.

### 3.3.3 Punto de carga cero $pH_{pzc}$

En la Tabla 6 se muestran los valores del punto de carga cero de los polielectrolitos. 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.

El polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) presenta valores de  $pH_{pzc}$  de 6.81 debido a que la concentración del monómero 4APC predomina en la red polimérica, confiriéndole menor carácter ácido, cuando es comparado con el poli(BMAEP) que solo tiene grupos fosfónicos en su estructura.

**Tabla 6.** Punto de carga cero  $pH_{pzc}$  de los polianfolitos.

<i>Adsorbente</i>	<b>Poli (BMAEP)</b>	<b>Poli (BMAEP-co-4APC)</b>
$pH_{pzc}$	2.09	6.81

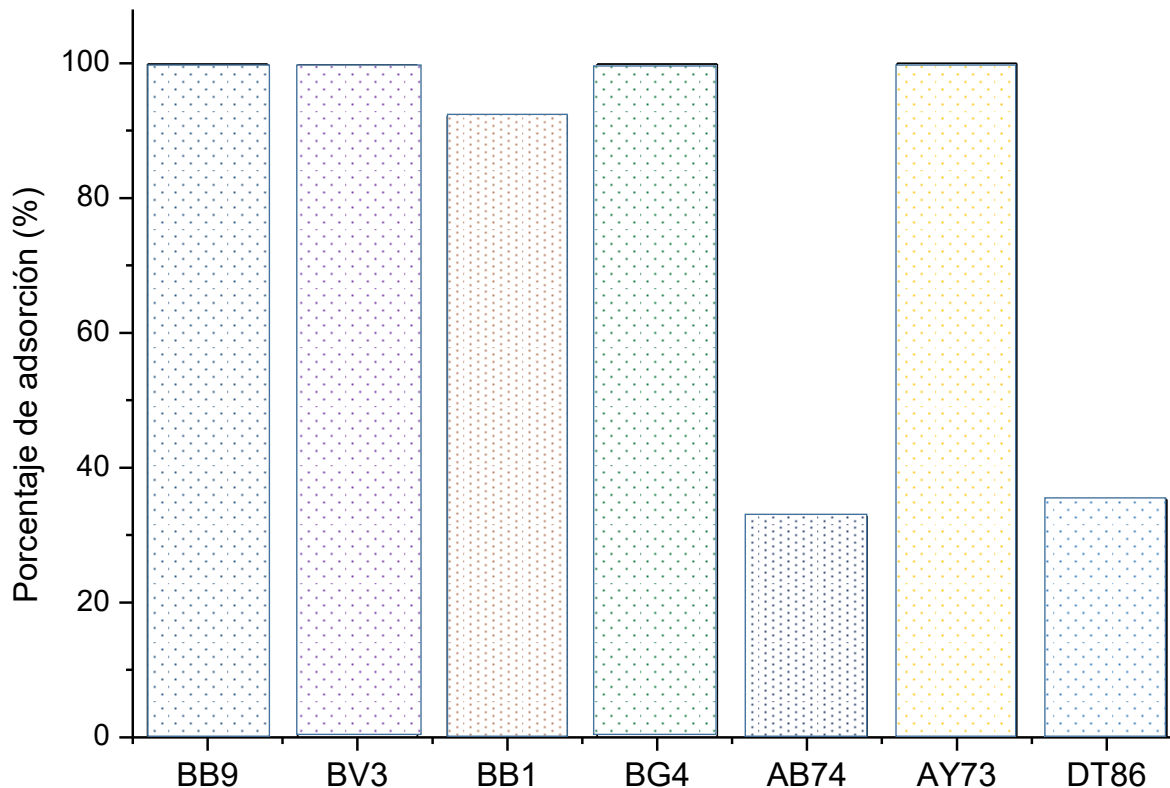
### 3.4 Adsorción de colorantes en soluciones ideales

La adsorción de colorantes en soluciones acuosas con el polielectrolito poli(BMAEP) y el polianfolito 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. También se analizaron los colorantes de tipo ácido: índigo carmín (azul ácido 74, AB74), turquesa directo 86 (DT86) y fluoresceína (AY73) (Figura 13).

El análisis cuantitativo del proceso de adsorción de los polielectrolitos con grupos ácido fosfónico y piridino con los colorantes básicos y ácidos se realizó a través de los parámetros: porcentaje de adsorción y la construcción de isothermas

de adsorción. Los colorantes seleccionados fueron de carácter ácido y básico, debido a que los polielectrolitos son de tipo ácido y anfótero.

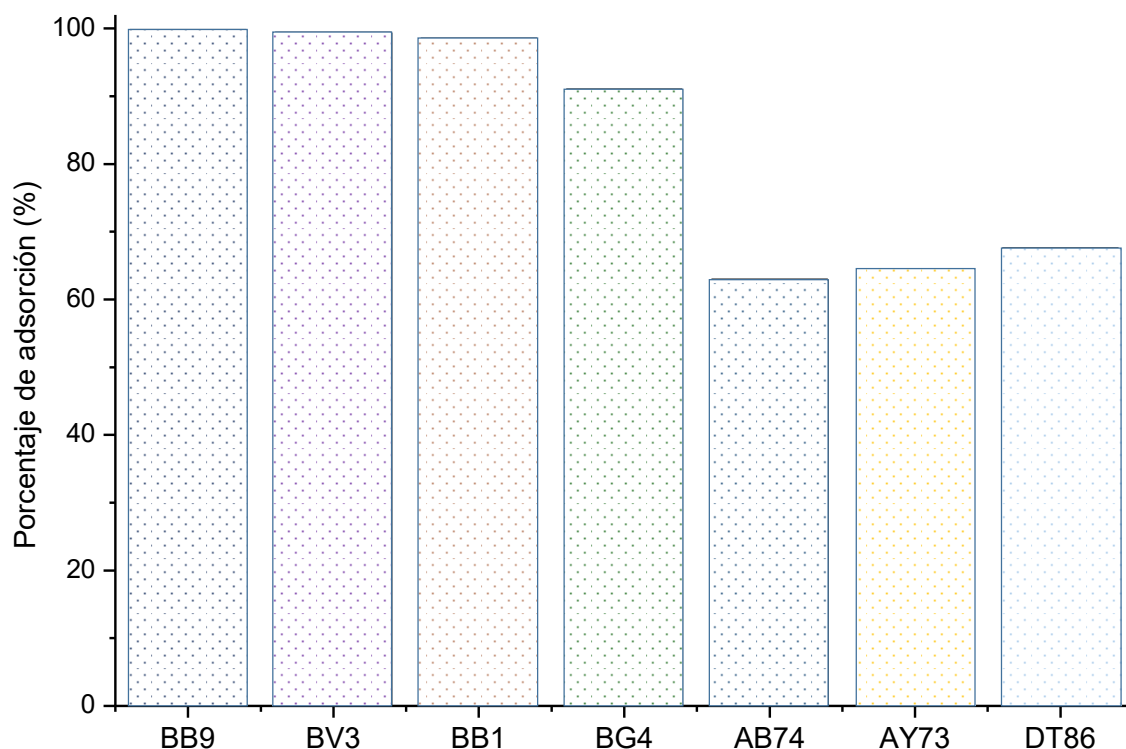
La Figura 21 muestra los porcentajes de adsorción obtenidos con el polielectrolito poli(BMAEP) en las soluciones ideales con concentraciones iniciales de 300 ppm. En la gráfica se puede observar que el poli(BMAEP) presenta buenas capacidades adsorptivas de colorantes de tipo básico debido a la presencia 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 21.** Porcentajes de adsorción de las soluciones de colorantes textiles con concentración inicial de  $300 \text{ mg dm}^{-3}$ , con el polielectrolito poli(BMAEP).

La Figura 22 muestra los porcentajes de adsorción obtenidos con el polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC) sobre las soluciones ideales con concentraciones iniciales de 300 ppm. Las gráficas muestran que el polianfolito presenta afinidad hacia colorantes de tipo básico y ácido, debido a la presencia de los grupos ácidos fosfónico y piridino, los cuales permiten la interacción con ambos tipos de colorantes.

Por lo cual se observa afinidad en la adsorción de los colorantes ácidos AB74, DT86 y AY73, siendo de 62.9, 67.6% y 64.4% respectivamente. Esto se atribuye al incremento en la concentración del monómero básico en la red polimérica y en consecuencia incremento de los grupos iónicos de tipo básico.



**Figura 22.** Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de  $300 \text{ mg/dm}^3$ , con el polianfolito poli(BMAEP-co-4APC).

### 3.5 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 7. 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  $300 \text{ mg g}^{-1}$  hasta  $435 \text{ mg g}^{-1}$ , debido al intercambio iónico que se lleva a cabo entre 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  $400 \text{ mg g}^{-1}$ . Esta excepción puede ser

explicada por los átomos de oxígeno presentes en el colorante capaces de formar puentes de hidrógeno con el adsorbente.

**Tabla 7.** Parámetros de Langmuir para los polielectrolitos con colorantes ácidos y básicos.

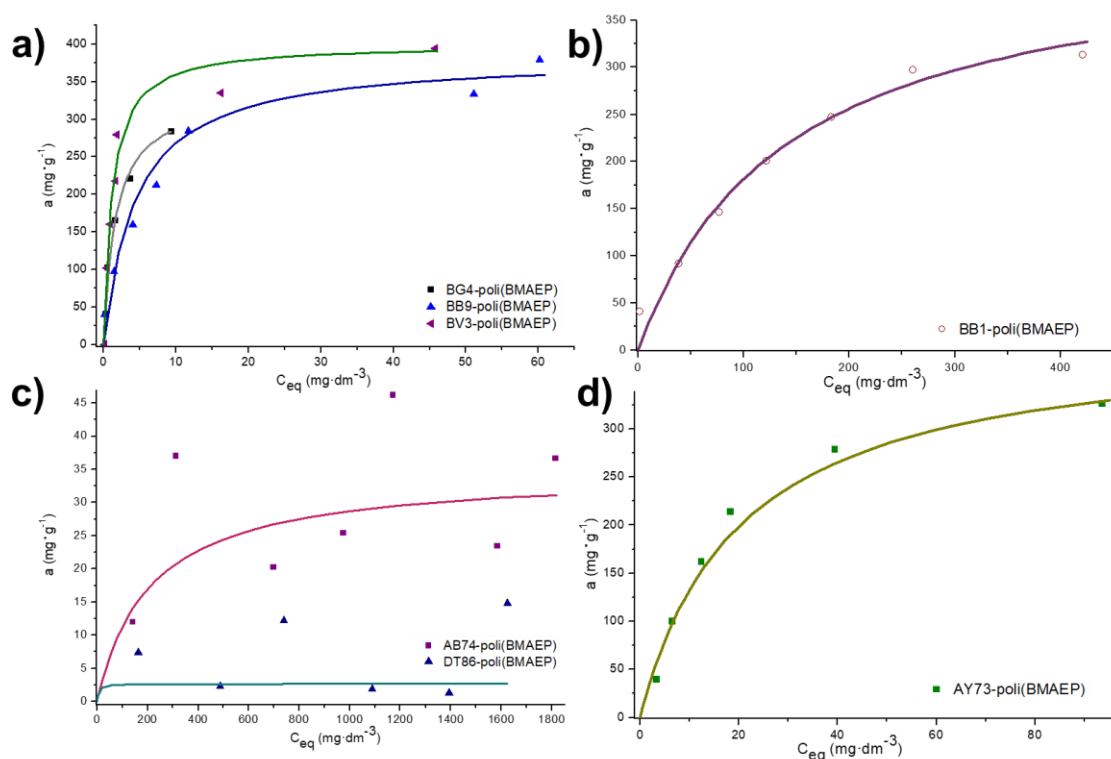
<i>Adsorbente</i>	<i>Colorante</i>	$a_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ )	$R^2$	$R_L$
<i>poli(BMAEP)</i>	BB9	384.6	0.230	0.9904	0.021
	BV3	400.0	0.714	0.9976	0.006
	BB1	435.0	0.007	0.9905	0.416
	BG4	333.0	0.612	0.9932	0.008
	AB74	35.0	0.005	-	0.091
	AY73	400.0	0.049	0.9785	0.010
	DT86	2.72	0.147	-	0.003
<i>Poli (BMAEP-co-4APC)</i>	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

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  $0.714 \text{ dm}^3/\text{mg}$ , seguido de los valores del sistema poli(BMAEP)-BG4 de acuerdo a la Tabla 7, 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.

La evaluación de las capacidades adsorptivas del polianfolito poli(BMAEP-co-4APC), de acuerdo a los valores de  $a_m$ ,  $K_L$  y  $R^2$  obtenidos para las isothermas, indican que el polielectrolito presentó valores de  $a_m$  superiores a  $300 \text{ mg g}^{-1}$  para los colorantes básicos y para los colorantes AB74, AY73 y DT86 presentan capacidades por debajo de los  $100 \text{ mg g}^{-1}$ , esto corresponde al valor observado en

el  $pH_{pzc}$ , ya que la superficie del polianfolito es de menor carácter ácido ( $pH_{pzc} = 6.81$ ). El proceso es favorable en todos los casos de acuerdo con el valor de  $R_L$ . Al comparar las capacidades adsortivas del polianfolito con el homopolímero, se observa la mejora en sus capacidades de adsorción de colorantes ácidos.

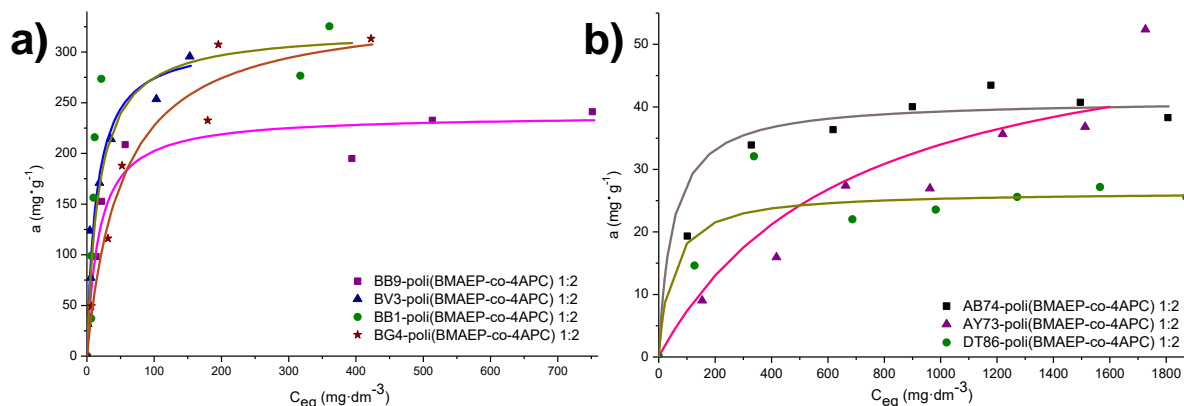
La Figura 23 muestra las isothermas de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP), donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo con la ecuación de Langmuir. Los colorantes de tipo básico y el AY73 (Figura 23a, 23b y 23d) son adsorbidos en cantidades mayores 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 23.** Isothermas de Langmuir para la adsorción de a) BG4, BB9 y BV3, b) BB1, c) AB74 y DT86 y d) AY73 con el polielectrolito poli(BMAEP).



Finalmente, en la Figura 24 se muestran las isotermas de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC). 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 24.** Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BB9, BV3, BB1 y BG4, b) AB74, DT86 y AY73, con el polielectrolito poli(BMAEP-co-4APC).

## Conclusiones

Se logro diseñar y sintetizar de forma efectiva el monómero básico 4-alilpiridincarbamato tendiendo un rendimiento del 27.59% el cual es eficaz para llevar a cabo la polimerización del copolímero poli(BMAEP-co-4APC), esto con la finalidad de introducir grupos básicos pertenecientes al monómero 4APC a la estructura entrecruzada del copolímero y así generar un polianfolito funcionalizado con grupos piridino y ácido fosfórico el cual logra un porcentaje en gel de 94.55 % a los 1800 seg de polimerización, mientras que el homopolímero poli(BMAEP) alcanza un porcentaje en gel del 99.14%. a los 600 seg de reacción.

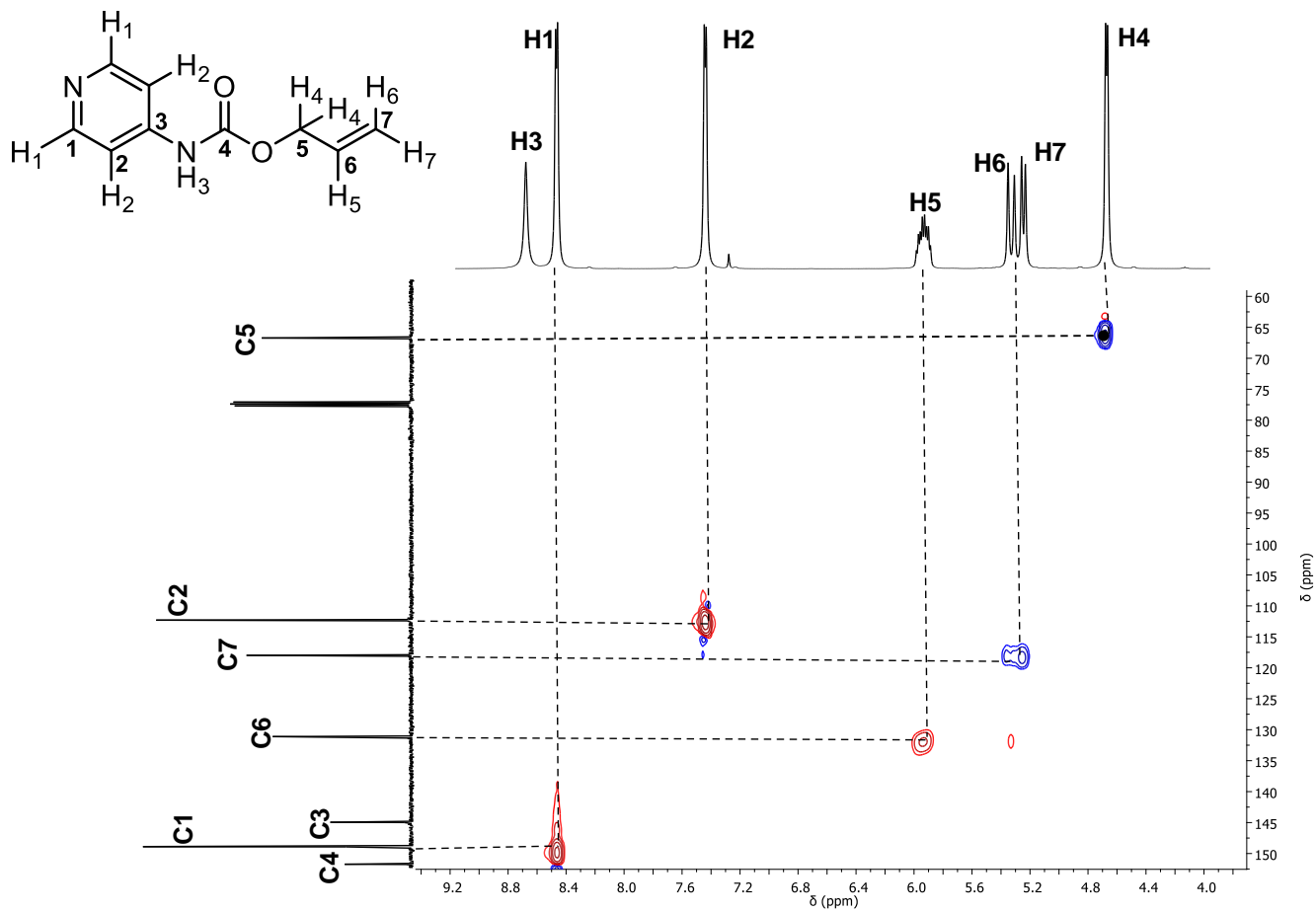
Los polielectrolitos poli(BMAEP) y poli(BMAEP-co-4APC) son capaces de adsorber colorantes de uso textil presentes en soluciones acuosas. El poli(BMAEP) mostro una mayor capacidad de adsorción para colorantes de tipo básico alcanzando hasta

un 100% de remoción en colorantes como BB9, BV3 y BG4, obteniendo valores de  $a_m$  de 384.6, 400 y 333  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente, de igual manera superior al 90% para el BB1, donde el valor de  $a_m$  alcanzo los 435  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , debido a la afinidad que presenta el homopolímero por colorantes de tipo catiónico, así mismo el colorante de tipo ácido AY73 logra un 100% de remoción, esto debido a que en su estructura cuenta con grupos ácido carboxílico (ácido débil), debido a interacciones por puentes de hidrógeno entre el adsorbato y adsorbente realizando de esta forma la adsorción del colorante. Esto no sucede de la misma manera con los colorantes DT86 y AB74 pues estos tienen en su estructura grupos ácido sulfónico (ácido fuerte) lo cual genera una fuerte repulsión con los grupos ácido fosfórico del polielectrolito.

Por otra parte el polianfolito poli(BMAEP-co-4APC) al tener un  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  mayor al del homopolímero genera que la afinidad por los colorantes ácidos aumente esto debido a que se pueden presentar interacciones entre los grupos básicos del polianfolito como el grupo piridino, y los grupos ácido sulfónico por parte de los colorantes AB74 y DT86 o bien con el grupo ácido carboxílico del AY73, esto a su vez repercute en las interacciones dipolo-dipolo por puente de hidrógeno que puede haber entre el colorante y los grupo hidroxilo presentes en el poli(BMAEP-co-4APC), lo cual se atribuye al aumento en la concentración del monómero básico (4APC) en la red polimérica lo que por consecuencia provoca una mayor afinidad en general por colorantes de tipo ácido, muestra de ello es que para los colorante AB74 y DT86 pasan de tener valores de  $a_m$  de 35 a 41.152 y 2.72 a 26.455  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente. Esto sin dejar de ser afín a colorantes de tipo catiónico pues alcanza a remover más del 90% de los colorantes de este tipo alcanzado valores de  $a_m$  superiores a los 230  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , lo cual puede ser atribuido a que la superficie del copolímero es de carácter neutro ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.81$ ), por la presencia de los grupos tanto ácidos como básicos.

Por todo lo anterior es posible concluir que el poli(BMAEP) y poli(BMAEP-co-4APC) pueden ser empleados satisfactoriamente en la remoción de colorantes textiles en soluciones acuosas.

## Anexo



**Anexo A1.** Espectro de RMN de 2D HSQC del monómero 4APC. (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz para <sup>13</sup>C, 400 MHz para <sup>1</sup>H).

## Referencias

1. Odian, George. *Principles of Polymerization*. Fourth Edition. New York, Wiley-Interscience Publication, 2004.
2. Garcia, D. M., Escobar, J. L., Bocourt, M., Bada, N., Zaldivar, D. & Katime, I. *Influencia del agente entrecruzante y la composición en hidrogeles de poli (ácido itacónico-co-ácido metacrílico)*. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2003, Vol. 4, Págs. 93-105.
3. Nielsen, Lawrence E. *Cross-Linking-Effect on Physical Properties of Polymers*. *Journal of Macromolecular Science*. 1969, Vol. 3, Págs. 69-103.
4. Herrera González, Ana M., Caldera Villalobos, M. & Peláez Cid, A. A. *Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups*. *Journal of Environmental Management*. 2016, Vol. 177, Págs. 65-73.
5. Galego Fernández, Nora. & Rozsa Galego, Chavati. *Ciencia de los Polímeros en la Universidad de la Habana*. Revista Cubana de Química. 2018, Vol. 30, Págs. 77-89.
6. Carraher, Charles & Seymour, R. *Polymer Chemistry*. Seventh Edition. Florida, Taylor & Francis Group, 2006.
7. Panic, Vesna V., Madzarevic, Zeljka P., Volkov-Husovic, Tatjana & Velickovic, Sava 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, Vol. 217, Págs. 192-204.
8. Peláez-Cid, Alejandra Alicia, Blasco-Sancho, Sonia & Matysik, Frank-Michael. *Determination of textile dyes by means of non-aqueous capillary electrophoresis with electrochemical detection*. *Talanta*. 2008, Vol. 75, Págs. 1362-1368.
9. Bhunia, Puspendu, Verma, Akshaya Kumar & Dash, Rajesh Roshan. *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*. *Journal of Environmental Management*. 2012, Vol. 93, Págs. 154-168.
10. Jenkins, A. D., P. Kratochvíl, P., Stepto, R. F. T. & Suter, U. W. *Glossary of basic terms in polymer science*. *Pure & Appl. Chem*. 1996, Vol. 68, Págs. 2287-2311.
11. Billmeyer, Fred W. *Ciencia de los Polímeros*. New York, Reverté, 1975.
12. Askeland, Donald R. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Tercera Edición. México, International Thomson Editores, 1998.
13. Callister, William D. & Rethwisch, David G. *Materials Sciences and Engineering an Introduction*. Ninth Edition. United States of America, Wiley, 2014.
14. Carey, Francis A. *Química Orgánica*. Sexta Edición. México, McGraw-Hill Interamericana, 2006.

15. Kalpakjian, S. & Schmid, S. R. *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*. Quinta Edición. México, Pearson Educación, 2008.
16. Beltrán Rico, Maribel & Marcilla Gomis, Antonio. *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. Alicante, Universidad de Alicante, 2012.
17. García Rojas, Norma, Villanueva Díaz, Paola, Campos Medina, Eduardo & Velázquez Rodríguez, Alma. *Análisis de la adsorción como método de pulimento en el tratamiento de aguas residuales*. Quivera. 2012, Vol. 14, Págs. 109-129.
18. Abarca Monge, Sergio & Mora Brenes, Bernardo. *Contaminación del Agua*. Revista Biocenosis. 2007, Vol. 20, Págs. 137-138.
19. Agua.org.mx. (10 de abril de 2023). *Contaminación en México*. <https://agua.org.mx/agua-contaminacion-en-mexico/>
20. Guadarrama-Tejas, Rosendo, Kido-Miranda, Juan, Roldan-Antunez, Gustavo & Salas-Salgado, Marco. *Contaminación del agua*. Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales. 2016, Vol. 2:5, Págs. 1-10.
21. Zaruma Arias, Pablo Esteban, Proal Nájera, José Bernardo, Chaires Hernández, Isaías & Salas Ayala, Heberto Iván. *Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión*. Revista de la Facultad de Ciencias Químicas. 2018, Vol. 1, Págs. 38-47.
22. Garcés Giraldo, Luis Fernando, Hernández Ángel, Marta Lucía, Peñuela Mesa, Gustavo Antonio, Rodríguez Restrepo, Alejandra & Salazar Palacio, Julián Andrés. *Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis*. Revista Lasallista de Investigación. 2005, Vol. 2, Págs. 15-18.
23. Bermeo Garay, Martha & Tinoco Gómez, Oscar. *Remoción de colorantes de efluente sintético de industria textil aplicando tecnología avanzada*. Revista Industrial Data. 2016, Vol. 19, Págs. 91-95.
24. Rojas, Ricardo. (25 al 27 de setiembre de 2002). *Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales* [Conferencia]. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente División de Salud y Ambiente, Washington, D.C., EUA.
25. Crittenden, John C., Trussell, R. Rhodes., Hand, David W., Howe, Kerry J. & Tchobanoglous, George. *MWH's Water Treatment Principles and Design*. Third Edition. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
26. Rodríguez Fernández-Alba, Antonio, Letón García, Pedro, Rosal García, Roberto, Dorado Valiño, Miriam, Villar Fernández, Susana & Sanz García, Juana M. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. España, Universidad de Alcalá, 2006.
27. Kayan, Asgar & Ozge Kayan, Gizem. *Composite of Natural Polymers and Their Adsorbent Properties on the Dyes and Heavy Metal Ions*. Journal of Polymers and the Environment. 2021, Vol. 29, Págs. 3477–3496.

28. Chen, Dong, Wang, Li, Ma, Yuhong & Yang, Wantai. *Super-adsorbent material based on functional polymer particles with a multilevel porous structure*. NPG Asia Materials. 2016, Vol. 8, Págs. 1-9.
29. Dodziuk, Helena. *Cyclodextrins and Their Complexes: Chemistry, Analytical Methods, Application*. Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. 2006.
30. Stott, D.E., Mohtar, R.H. and Steinhardt, G.C. (2001) *Polyacrylamide: A Review of the Use, Effectiveness, and Cost of a Soil Erosion Control Amendment—Sustaining the Global Farm*. The 10th International Soil Conservation Organization Meeting, 24-29 May 1999, Purdue University and The USDA-ARS National Soil Erosion Research Laboratory.
31. Jmiai, A., El Ibrahimy, B., Tara, A., Oukhrib, R., El Issami, S., Jbara, O., Bazzi, L. & Hilali, M. *Chitosan as an eco-friendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium: protocol and characterization*. Cellulose. 2017, Vol. 24, Págs. 3843–3867.
32. Marcano, Deanna. *Introducción a la Química de los colorantes*. Caracas, Colección Divulgación Científica y Tecnológica. Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales. 2018.
33. Castillo Cervantes, Jazmín Narcedalia. Tesis de maestría, *Remoción de Colorantes Tipo Azo usando Líquidos Iónicos*. México, D.F., Instituto Politécnico Nacional. 2015.
34. Herrera-González, Ana-María, Peláez-Cid, Alejandra-Alicia & Caldera-Villalobos, Martín. *Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan*. J Chem Technol Biotechnol. 2017, Vol. 92, Págs. 1488-1495.
35. Peláez-Cid, A.A., Velázquez-Ugalde, I., Herrera-González, A.M. & García-Serrano, J. *Textile dyes removal from aqueous solution using Opuntia ficus-indica fruit waste as adsorbent and its characterization*. Journal of Environmental Management. 2013, Vol. 130, Págs. 90-97.
36. Herrera-González, Ana-María, Caldera-Villalobos, Martín & Peláez-Cid, Alejandra-Alicia. *Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite*. Journal of Environmental Management. 2019, Vol. 234, Págs. 237-244.
37. Peláez-Cid, Alejandra-Alicia, Herrera-González, Ana-María, Salazar-Villanueva, Martín & Bautista-Hernández, Alejandro. *Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization*. Journal of Environmental Management. 2016, Vol. 181, Págs. 269-278.
38. Riddick J. A., Bunger W. B. *Organic Solvent: Physical Properties and Methods of Purification Techniques of Chemistry*. New York, Wiley Interscience. 1986.
39. Coetzee, J.F. *Recommended Methods of the Purification of solvents and test of Impurities*. Oxford, Pergamon Press. 1982.