



**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**Área Académica de Química**



**“Síntesis de un polielectrolito con grupos ácidos (-AsO(OH)<sub>2</sub>)  
por modificación química y su aplicación en la preparación y  
estabilización de nanopartículas de Au y Ag”**

**Tesis**

Que para obtener el título de

**Licenciada en Química**

Presenta

**Jesús Viridiana García González**

Directores de tesis

**Dra. Ana María Herrera González**

**Dr. Jesús García Serrano**

Mineral de la Reforma, Hidalgo, julio de 2015.





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
Licenciatura en Química

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DE LA U.A.E.H.,  
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química **Jesús Viridiana García González**, quien presenta el trabajo de titulación "Síntesis de un polielectrolito con grupos ácidos (-AsO(OH)<sub>2</sub>) por modificación química y su aplicación en la preparación y estabilización de nanopartículas de Au y Ag" 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: Dr. José Roberto Villagómez Ibarra  
PRIMER VOCAL: Dra. Ana María Herrera González  
SEGUNDO VOCAL: Dra. María Elena Páez Hernández  
TERCER VOCAL: Dra. Susana Rojas Lima  
SECRETARIO: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal  
PRIMER SUPLENTE: Dr. Jesús García Serrano  
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Juan Coreño Alonso

Juan Coreño Alonso

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

ATENTAMENTE  
"Amor, Orden y Progreso"  
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 9 de julio de 2015

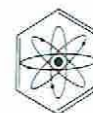
Dra. Susana Rojas Lima  
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química

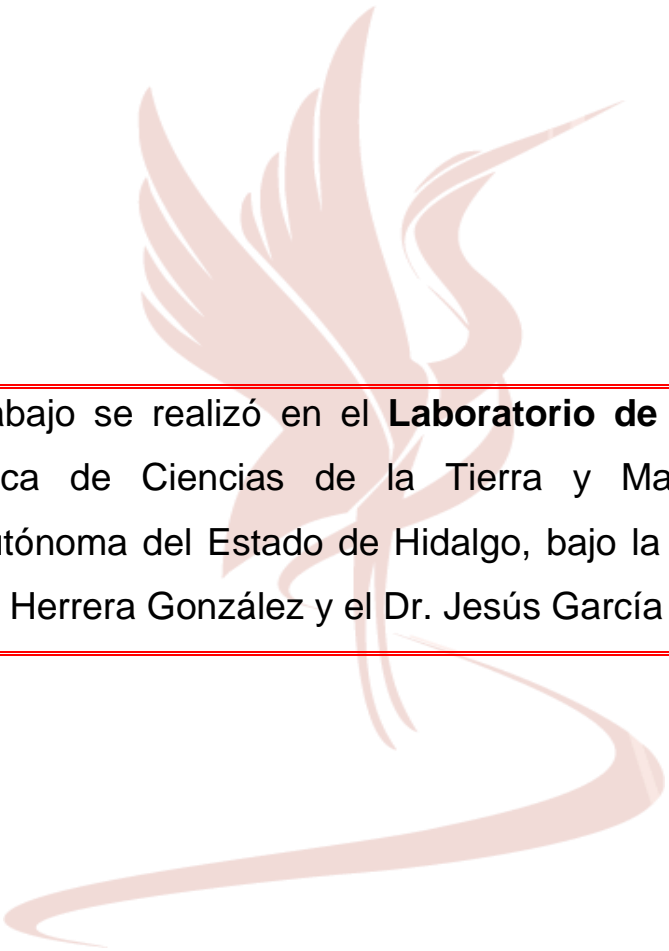
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
QUÍMICAS

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,  
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,  
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma,  
Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 ext. 2218  
quimica.icbi@uaeh.edu.mx





---

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

---

Los resultados del presente trabajo fueron aceptados, para ser presentados en:

**XXIV International Materials Research Congress (XXIV IMRC).** “Novel polyelectrolyte with arsonic acid groups useful to form and stabilize gold and silver nanoparticles” J. V. García-González, Ana M. Herrera-González, J. García-Serrano, a celebrarse en Cancún, México del 16 al 20 de agosto de 2015.

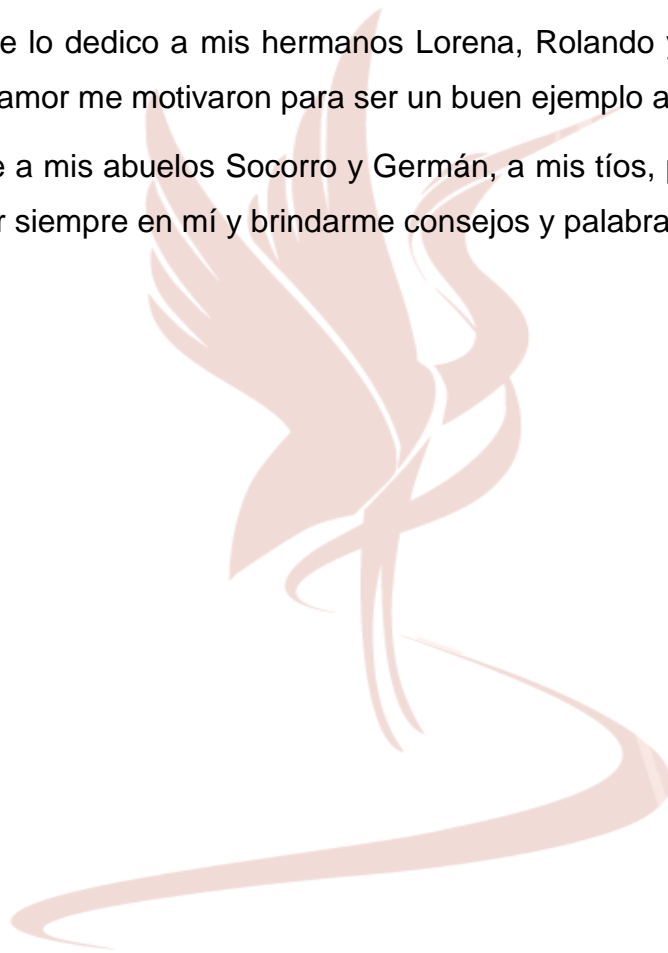


## DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico especialmente a mis padres Rosalía González Cabrera y Rolando García Mejía que con todo su trabajo, cariño y esfuerzo me educaron y alentaron a cumplir mis objetivos en cada etapa de mi vida.

También se lo dedico a mis hermanos Lorena, Rolando y Juan Carlos que con su respeto y amor me motivaron para ser un buen ejemplo a seguir.

Finalmente a mis abuelos Socorro y Germán, a mis tíos, primos y a toda mi familia por confiar siempre en mí y brindarme consejos y palabras de motivación.



## AGRADECIMIENTOS

En esta importante etapa que está llegando a su fin, quisiera agradecer a todas las personas que han contribuido al desarrollo de esta Tesis de Licenciatura.

Primeramente a Dios que me acompaña en cada momento y me brinda todo lo necesario para poder llevar a cabo lo que me proponga.

También agradezco a la Dra. Ana María Herrera González y al Dr. Jesús García Serrano por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección y por contribuir a mi formación en el área de polímeros.

A la Dra. María Elena Páez Hernández y a mi tutor el Dr. Carlos Andrés Galán Vidal por contribuir en mi formación académica y por sus consejos que me ayudaron a culminar exitosamente mi carrera.

A mis compañeros en especial a Janeth, Dulce, Gabriela, Mari Carmen, Alan Eduardo y Alan Isaías que fueron mis amigos durante la carrera y con quienes pasé grandes momentos.

A quienes me ayudaron con su experiencia en el laboratorio durante el desarrollo de este trabajo, la I. M. Paola Belém Bocado Tovar, el I.M. Martin Caldera Villalobos y el M.C. Carlos Enrique Cuevas Suárez, quienes además me brindaron su amistad.

También agradezco a David Hernández Flores por alentarme siempre y hacerme muy feliz con su amor.

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo de investigación se realizó con el financiamiento del proyecto de Ciencia Básica del CONACyT-2011 con clave **CB-168071**.

Al CONACyT por la beca otorgada a través del proyecto CB-168071 con número de becario **21167**, gracias.



# Índice

Lista de figuras .....	11
Lista de esquemas .....	14
Lista de tablas .....	14
Símbolos y abreviaturas .....	15
Resumen .....	17
Introducción.....	18
Capítulo I. Marco teórico .....	19
<i>I.1 Polímeros</i> .....	19
<i>I.1.1 Concepto de polímero</i> .....	19
<i>I.1.2 Clasificación de polímeros</i> .....	19
<i>I.1.2.1 Grupos funcionales presentes en su estructura</i> .....	20
<i>I.1.2.2 Relación costo/producción</i> .....	21
<i>I.1.2.3 Mecanismo de obtención</i> .....	21
<i>I.1.2.3.1 Polimerización por etapas</i> .....	22
<i>I.1.2.3.2 Polimerización en cadena</i> .....	23
<i>I.2 Polielectrolitos</i> .....	31
<i>I.2.1 Definición de polielectrolito</i> .....	31
<i>I.2.2 Clasificación de polielectrolitos</i> .....	31
<i>I.2.2.1 Tipo de grupo funcional</i> .....	31
<i>I.2.2.2 Comportamiento ácido-base</i> .....	32
<i>I.2.2.2 Localización de los grupos cargados</i> .....	33
<i>I.2.3 Conformación de polielectrolitos</i> .....	33
<i>I.2.4 Síntesis de polielectrolitos</i> .....	34
<i>I.2.4.1 Polimerización vía radicales libres</i> .....	34



I.2.4.2 Síntesis de polielectrolitos por modificación química .....	36
I.2.5 Aplicaciones de los polielectrolitos .....	37
I.3 Nanopartículas .....	39
1.3.1 Definición de nanopartículas.....	39
I.3.2 Formación y estabilización de nanopartículas .....	40
I.3.3 Polielectrolitos como reductores y buenos agentes estabilizadores de nanopartículas .....	43
I.3.4 Resonancia de plasmón superficial .....	45
I.3.5 Aplicaciones de las nanopartículas.....	46
Justificación.....	47
Objetivos .....	48
Objetivo general .....	48
Objetivos específicos .....	48
Capítulo II. Desarrollo experimental .....	49
II.1 Equipo .....	49
II.2 Reactivos y disolventes.....	50
II.3 Síntesis del monómero <i>p</i> -acrililoxiformilfenilo ( <i>p</i> -AFF) .....	50
II.4 Síntesis del poli( <i>p</i> -acrililoxiformil fenilo) poli( <i>p</i> -AFF).....	52
II.5 Síntesis del poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico) por modificación química del poli( <i>p</i> -AFF) con el ácido <i>p</i> -arsanílico.....	53
II.6 Síntesis de nanopartículas de Au y Ag.....	54
Capítulo III. Resultados y discusión .....	55
III.1 Caracterización del monómero <i>p</i> -AFF.....	55
III.1.1 Propiedades físicas .....	55
III.1.2 Espectro de IR del <i>p</i> -AFF .....	56

III.1.3 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del p-AFF.....	57
III.1.4 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ del p-AFF.....	58
III.1.5 Análisis elemental del p-AFF.....	58
III.2 Caracterización del polímero poli(p-AFF).....	59
III.2.1 Propiedades físicas.....	59
III.2.2 Espectro de IR del poli(p-AFF).....	59
III.2.3 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del poli(p-AFF).....	60
III.2.4 Análisis elemental del poli(p-AFF).....	61
III.3. Caracterización del polielectrolito poli(p-AFF-mod-p-arsanílico).....	62
III.3.1 Propiedades físicas.....	62
III.3.2 Espectro de IR del poli(p-AFF-mod-p-arsanílico).....	62
III.3.3 Determinación de As en el poli(p-AFF-mod-p-arsanílico) por ICP.....	63
III.4 Evaluación del poli(p-AFF-mod-p-arsanílico) como formador y estabilizador de nanopartículas de Au y Ag.....	64
III.4.1 Formación y estabilización de nanopartículas de Au.....	65
III.4.2 Formación y estabilización de nanopartículas de Ag.....	72
Conclusiones.....	77
Referencias.....	78

## Lista de figuras

Figura 1. Esquema general de algunas clasificaciones de los polímeros. ....	20
Figura 2. Ruta sintética del Dacrón®.....	22
Figura 3. Formación de radicales cianopropilo a partir del 2,2 azobisisobutironitrilo (AIBN). ....	24
Figura 4. Ejemplos de algunas polimerizaciones vía radicales libres a partir de monómeros vinílicos.....	25
Figura 5. Mecanismo para la generación de radicales libres a partir del peróxido de benzoilo (BPO). ....	25
Figura 6. Mecanismo de la reacción de iniciación.....	26
Figura 7. Mecanismo de la reacción de propagación.....	26
Figura 8. Terminación de una cadena polimérica mediante el acoplamiento de dos cadenas crecientes.....	27
Figura 9. Terminación de una cadena polimérica mediante dismutación.....	27
Figura 10. Mecanismo de polimerización catiónica de la síntesis del poli(isobutileno).....	28
Figura 11. Mecanismo de polimerización aniónica de la síntesis del poli(acrilonitrilo). ....	30
Figura 12. Clasificación de los polielectrolitos de acuerdo a los grupos funcionales que contengan (a) grupos ácidos, (b) grupos básicos y (c) grupos ácidos y básicos (anfólitos). ....	32
Figura 13. Estructura de la polietilenimina. ....	33
Figura 14. Estructura de la polietilenamina. ....	33
Figura 15. Variación de la conformación de un polielectrolito con grupos ácido carboxilo al aumentar el pH.....	34
Figura 16. Mecanismo de polimerización del ácido acrílico. ....	35

Figura 17. Síntesis idealizada del ácido poli( <i>p</i> -estirensulfonato).....	37
Figura 18. Diferentes tipos de nanoestructuras.Fullereno (0D), nanotubos de carbono (1D) y grafeno (2D).....	39
Figura 19. Representación de los métodos para preparar nanopartículas metálicas. ....	41
Figura 20. Formación de dipolos por la interacción de la radiación electromagnética con la superficie de la nanopartícula.....	45
Figura 21. Productos sintetizados: monómero <i>p</i> -AFF, polímero poli( <i>p</i> -AFF) y polielectrolito poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico).....	55
Figura 22. Espectro de IR del <i>p</i> -AFF .....	56
Figura 23. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del <i>p</i> -AFF en CDCl <sub>3</sub> .....	57
Figura 24. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C del <i>p</i> -AFF en CDCl <sub>3</sub> . ....	58
Figura 25. Espectro de IR del poli( <i>p</i> -AFF).....	60
Figura 26. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del poli( <i>p</i> -AFF) en DMSO <i>d</i> .....	61
Figura 27. Espectro de IR del poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico). ....	63
Figura 28. Curva de calibración de As. ....	64
Figura 29. Espectro UV-Vis del polielectrlito poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico).....	65
Figura 30. Evolución del espectro UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico) en relación 1:1 y el desplazamiento de la banda de SPR en función del tiempo. ....	66
Figura 31. Evolución del color de la solución de nanopartículas de Au durante los primeros 60 segundos de la reacción. ....	66
Figura 32. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico) en la solución 1:1 e histograma de distribución de tamaño de partícula. ....	68

Figura 33. Evolución del espectro UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico) en relación 2:1 y el desplazamiento de la banda de SPR en función del tiempo. ....	69
Figura 34. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico) en la solución 2:1 e histograma de distribución de tamaño de partícula. ....	70
Figura 35. Evolución del espectro UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico) en relación 1:2 y el desplazamiento de la banda de SPR en función del tiempo. ....	71
Figura 36. Evolución del espectro UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico) en relación 1:1 y el desplazamiento de la banda de SPR en función del tiempo. ....	73
Figura 37. Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polielectrolito poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico) en la solución 1:1 e histograma de distribución de tamaño de partícula. ....	74
Figura 38. Disociación del polielectrolito y de las sales metálicas en solución acuosa.....	75
Figura 39. Coordinación de los iones de Au y Ag con el polielectrolito durante la reducción.....	76
Figura 40. Estabilización de las nanopartículas de Au y Ag por las cadenas del polielectrolito.....	76

## Lista de esquemas

Esquema 1. Síntesis del monómero <i>p</i> -AFF.....	51
Esquema 2. Síntesis del polímero poli( <i>p</i> -AFF).....	52
Esquema 3. Síntesis del polielectrolito poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico).....	53

## Lista de tablas

Tabla 1. Resumen de algunas policondensaciones típicas.....	23
Tabla 2. Tipos de iniciadores y su tiempo de vida media en función de la temperatura.....	24
Tabla 3. Alternativas de polimerización de algunos monómeros comunes.....	28
Tabla 4. Grupos funcionales más comunes en polielectrolitos.....	35
Tabla 5. Monómeros vinílicos iónicos que se polimerizan vía radicales libres .....	36

## Símbolos y abreviaturas

0D	Cero dimensión
1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
AgNPs	Nanopartículas de plata
AIBN	2,2-azobisisobutironitrilo
AuNPs	Nanopartículas de oro
atm	Atmósfera
BPO	Peróxido de benzoilo
°C	Grados centígrados
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
DMF	Dimetilformamida
DP	Grado de polimerización
DMSO- <i>d</i>	Dimetilsulfóxido deuterado
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier
g	Gramos
h	Horas
Hz	Hertz
ICP	Espectroscopia de plasma con acoplamiento inductivo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LPO	Peróxido de laurilo
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimoles
nm	Nanómetros
<i>p</i> -AFF	<i>p</i> -acrilóiloxiformilfenilo
PEDOT-PSS	Poli(etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato)

PEHD	Polietileno de alta densidad
PEL	Polielectrolito
PELD	Polietileno de baja densidad
PET	Polietilentereftalato
PF	Punto de fusión
PM	Peso molecular
poli( <i>p</i> -AFF)	Poli( <i>p</i> -acrilóloxiformilfenilo)
poli( <i>p</i> -AFF-mod- <i>p</i> -arsanílico)	Poli( <i>p</i> -acrilóloxiformilfenilo-modificado- <i>p</i> -arsanílico)
PP	Polipropileno
ppm	Partes por millón
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón
SPR	Resonancia de plasmón superficial
THF	Tetrahidrofurano
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
umas	Unidades de masa atómica
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta-visible



## Resumen

El diseño y síntesis de polielectrolitos es una línea de investigación de gran importancia en el campo de los polímeros debido a que los polielectrolitos, tanto poliácidos como polibásicos y polianfolitos, han sido utilizados con éxito en aplicaciones como en la determinación de la concentración y separación de iones metálicos, para modular la liberación de fármacos, como catalizadores, para enmascarar sabores, en la fabricación de membranas para celdas de combustible, en la formación y estabilización de nanopartículas metálicas, entre otros. En este trabajo se describe la ruta sintética de un nuevo polielectrolito ácido con grupos funcionales ácido arsónico y su aplicación en la preparación y estabilización de nanopartículas de Au y Ag.

El primer producto sintetizado fue el monómero *p*-acriloloxiformilfenilo, (*p*-AFF), a partir del *p*-hidroxiformilfenilo y cloruro de acrililo en presencia de trietilamina; éste monómero fue polimerizado en solución utilizando AIBN como iniciador obteniendo el poli(*p*-acriloloxiformilfenilo), poli(*p*-AFF), el que finalmente, fue modificado químicamente con el ácido *p*-arsanílico para la obtención del polielectrolito con grupos ácido arsónico,  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ . Los productos orgánicos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , mientras que la formación y estabilización de las nanopartículas metálicas se estudió mediante espectroscopia UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los resultados obtenidos demuestran que el polielectrolito ácido poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) es capaz de reducir a los iones  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^{1+}$ , así como de estabilizar las nanopartículas de  $\text{Au}^\circ$  y  $\text{Ag}^\circ$  en solución coloidal. Las bandas correspondientes a la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas estables se encontraron en 547 nm, para Au y 423 nm para Ag. La caracterización por TEM reveló la formación de nanopartículas de Au y Ag con una distribución de tamaño muy estrecha entre 5 y 20 nm para Au y de 6 a 12 nm para Ag con un tamaño promedio de 12.5 nm para Au y 8 nm para Ag.

## Introducción

Los polímeros se han utilizado desde el principio de la civilización humana. Las herramientas prehistóricas y los refugios se hacían de madera y paja, materiales de construcción que contienen celulosa, biopolímero de la glucosa. Por otra parte la ropa se hacía de la piel y el pelo de los animales que contienen proteínas, biopolímeros de los aminoácidos. Después de que se aprendiera a utilizar el fuego, se empezaron a hacer utensilios de cerámica y de vidrio, utilizando polímeros inorgánicos naturales. Hoy en día, cuando se habla de polímeros generalmente se hace referencia a polímeros orgánicos sintéticos como el poliestireno y el poli(cloruro de vinilo) más que a biopolímeros orgánicos naturales, o polímeros inorgánicos [1].

Los polielectrolitos son una clase interesante de polímeros con gran éxito de éxito comercial por sus aplicaciones; tales como dispersantes, resinas de intercambio iónico, adhesivos, adsorbentes, aditivos, ligantes y principalmente por ser agentes reductores de iones metálicos y estabilizantes de nanopartículas metálicas. Los grupos iónicos comúnmente usados en la síntesis de polímeros para estas aplicaciones son los ácidos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H), carboxílicos (-COOH) y fosfónicos (-PO(OH)<sub>2</sub>), aunque recientemente se han reportado polímeros con grupos ácido arsónico (-AsO(OH)<sub>2</sub>) [2].

Las nanopartículas metálicas tienen propiedades biológicas, ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas, etc., que, en general, se relacionan con su tamaño y forma. El uso de polielectrolitos para la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas tiene ventajas en cuanto al proceso de reducción de iones, al control de forma y tamaño de las nanopartículas, así como en la estabilización debido a que al ser adsorbidos en la superficie de las nanopartículas pueden generar tanto efectos estéricos como electrostáticos, resultando nanopartículas electroestéricamente estabilizadas [3].

# Capítulo I. Marco teórico

## *I.1 Polímeros*

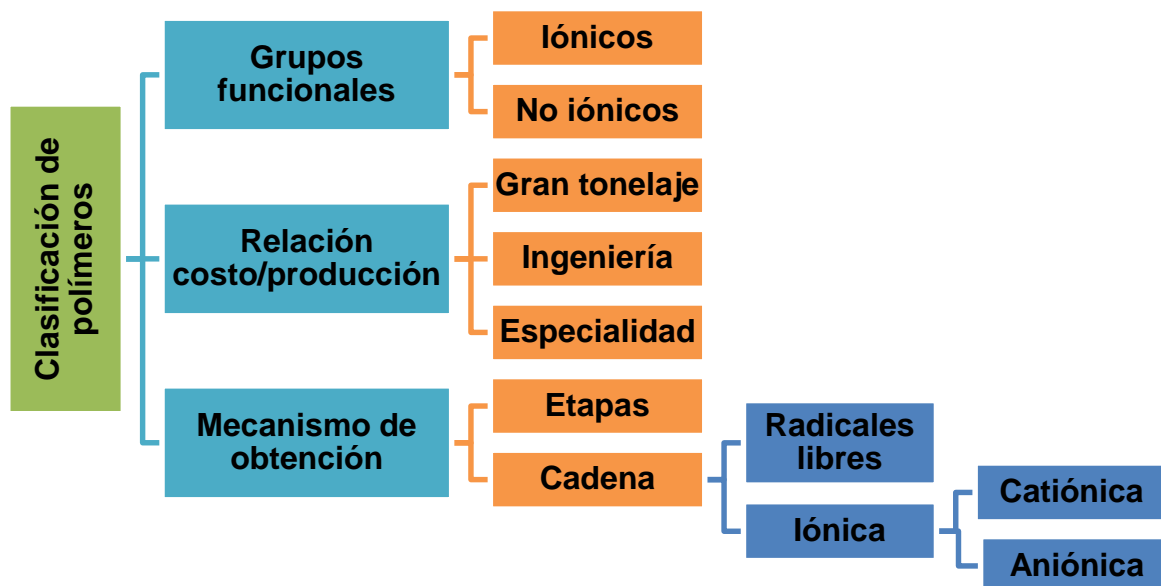
### *I.1.1 Concepto de polímero*

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define a los polímeros como moléculas de peso molecular relativamente alto, cuya estructura está comprendida por la repetición de unidades derivadas de moléculas de peso molecular bajo (monómeros), asumiendo que el término de relativamente alto peso molecular es cuando al introducir o remover una o varias de estas unidades de bajo peso molecular no varían sus propiedades [4].

Un polímero también puede ser definido como una sustancia formada por una serie de unidades químicas de repetición llamadas monómeros unidas por enlaces covalentes. Un polímero de alto peso molecular, es aquél en el cual el número de unidades monoméricas de repetición es igual o mayor de 1000. Al número de unidades monoméricas en una macromolécula o polímero se le denomina grado de polimerización (DP) [5].

### *I.1.2 Clasificación de polímeros*

Existen diferentes clasificaciones para los polímeros, entre las más importantes se encuentran: la basada en los grupos funcionales que conformen su estructura, en su relación costo/producción y en su mecanismo de obtención. En la Figura 1 se muestra un diagrama general de éstas clasificaciones. De acuerdo a los grupos funcionales presentes en su estructura, los polímeros se dividen en iónicos y no iónicos. También se puede clasificar a un polímero por su relación costo/producción, estos se dividen en polímeros de gran tonelaje, polímeros de ingeniería y polímeros de especialidad. Por último se encuentra la clasificación de acuerdo al mecanismo de obtención, en la cual se tienen polimerización por etapas y polimerización en cadena, ésta última a su vez se subdivide en radicales libres, catiónica y aniónica.



**Figura 1.** Esquema general de algunas clasificaciones de los polímeros.

### 1.1.2.1 Grupos funcionales presentes en su estructura

La clasificación de los polímeros en función de sus grupos se divide en iónicos y no iónicos y está directamente relacionado a su comportamiento en disolución acuosa [6].

Los polímeros no iónicos son polímeros de comportamiento eléctricamente neutro en disolución acuosa, con grados de polimerización elevados que pueden alcanzar valores de 200,000 y con pesos moleculares que suelen estar comprendidos entre 3 y 15 millones de umas. La mayoría son poliacrilamidas, algunos polipéptidos, polialcoholes y copolímeros acrílicos, poliésteres, policarbonatos, etc.

Por otro lado, si un polímero es soluble en agua es porque tiene un número suficiente de grupos hidrofílicos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales; estos grupos comprende principalmente aminas, grupos carboxilos, grupos sulfónicos, etc. Dentro de los polímeros solubles en agua, un grupo muy importante son los polielectrolitos cuyas unidades monoméricas tienen grupos iónicos capaces de disociarse y pasar a ser eléctricamente cargados. Estos

polímeros pueden ser clasificados como aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos, dependiendo del tipo de carga que se genere sobre la cadena de polímero.

#### *1.1.2.2 Relación costo/producción*

Por la relación de su valor económico respecto a la cantidad en que se producen los polímeros pueden clasificarse en tres grupos [7]:

- a) Polímeros de gran tonelaje (commodities): Son aquellos polímeros de bajo costo que se producen y consumen en gran volumen. Los principales son el polietilentereftalato (PET), polietileno de alta densidad (PEHD), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno de baja densidad (PELD), polipropileno (PP) y poliestireno (PS).
- b) Polímeros de ingeniería: Son materiales procesables que pueden ser transformados en productos de dimensiones precisas y estables, no pierden sus propiedades mecánicas aún a temperaturas superiores a los 100 °C, tienen resistencia a la tensión por arriba de las 3950 atm, con una relación alto costo/bajo volumen de producción, que los diferencia de los commodities. Algunos polímeros que están dentro de esta subclasificación son los policarbonatos, poliacetales, poliamidas, poliésteres, polióxido de fenileno y los polielectrolitos. Estos materiales compiten en el mercado con otros polímeros, así como con materiales no poliméricos que exhiben propiedades similares, principalmente con metales como el aluminio, acero, cobre, hierro, magnesio, zinc y latón. Los principales usos de estos materiales se localizan en las áreas de electricidad, electrónica, transporte y maquinaria industrial.
- c) Polímeros de especialidad: Son polímeros con propiedades especiales de superficie como la biocompatibilidad, optoelectrónicas y conductividad eléctrica que tienen una relación alto costo/bajo volumen de producción.

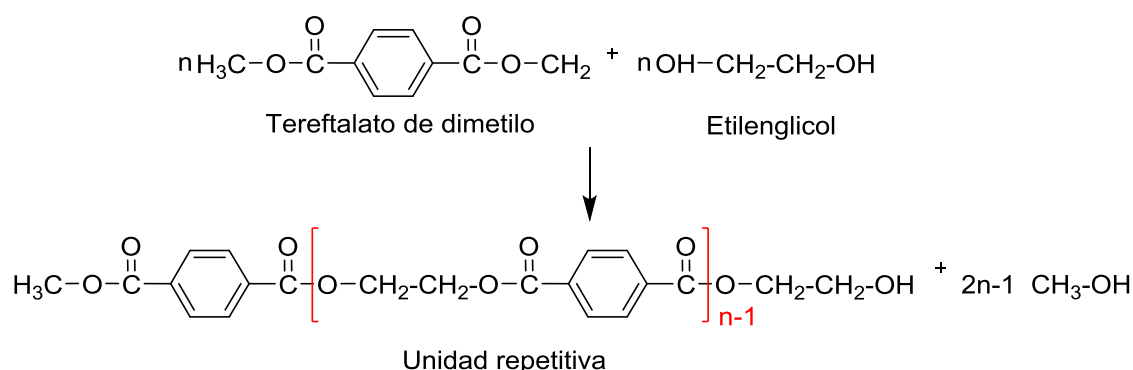
#### *1.1.2.3 Mecanismo de obtención*

Los términos de polímeros por condensación y polímeros por adición fueron sugeridos por primera vez por Carothers basándose en si la unidad de repetición

del polímero contiene o no los mismos átomos que el monómero. Esta clasificación es aplicable para la estructura de los polímeros, pero no para referirse al mecanismo de polimerización. En la polimerización por condensación la unidad de repetición contiene menos átomos, debido a esto, existe la formación de productos secundarios durante el proceso de polimerización y el esqueleto del polímero contiene normalmente átomos de más de una clase de elementos. Por otro lado, en la polimerización por adición la masa molecular del polímero es un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero [8]. Actualmente, la clasificación de acuerdo al mecanismo de polimerización, se divide en polimerización en etapas y polimerización en cadena.

#### 1.1.2.3.1 Polimerización por etapas

El término de crecimiento escalonado o etapas se refiere a las polimerizaciones en las que el peso molecular del polímero aumenta de manera lenta y escalonada a medida que aumenta el tiempo de reacción. La principal característica es que los reactivos utilizados para la formación de polímeros son bifuncionales en lugar de monofuncionales [10]. Un ejemplo de la polimerización en etapas es la ruta sintética del Dacrón® que se muestra en la Figura 2 [1].

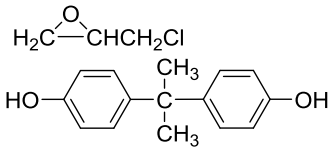
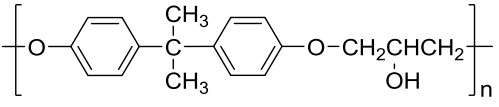


**Figura 2.** Ruta sintética del Dacrón®.

Existen muchos tipos de polímeros que pueden prepararse por esta vía y los mecanismos son los mismos que encontramos en la química orgánica clásica

para los compuestos sencillos. En la Tabla 1 se resumen algunos ejemplos representativos de polímeros obtenidos por condensación [9].

**Tabla 1.** Resumen de algunas policondensaciones típicas.

Grupos funcionales de los monómeros	Grupo funcional del polímero	Grupo que se elimina	Tipo de polímero
$-\text{CO}-\text{X} + -\text{NH}_2$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	HX	Poliámidas
$-\text{CO}-\text{X} + -\text{OH}$	$-\text{CO}-\text{O}-$	HX	Poliésteres
$-\text{XCOO}-\text{X} + \text{OH}$	$-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	HX	Poli-carbonatos
$-\text{CO}-\text{OH} + -\text{CO}-\text{OH}$	$-\text{CO}-\text{O}-\text{OC}-$	$\text{H}_2\text{O}$	Poli-anhídridos
		HX	Poli-epóxidos
$\text{HCOH} + -\text{NH}_2$	$-\text{HC}=\text{N}-$	$\text{H}_2\text{O}$	Poli-iminas

#### 1.1.2.3.2 Polimerización en cadena

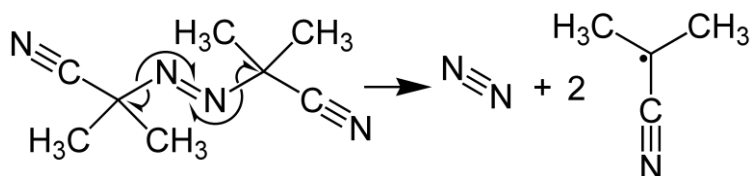
La polimerización en cadena requiere que las moléculas de partida dispongan de enlaces dobles carbono-carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ) para que se rompan homolíticamente o heterolíticamente, dando lugar a centros reactivos de tipo radical libre, anión o catión, para la unión sucesiva de monómeros favoreciendo reacciones en cadena. La polimerización en cadena puede llevarse a cabo vía radicales libres o iónicamente [10].

##### 1) Polimerización vía radicales libres

Los alquenos se pueden considerar monómeros que polimerizan mediante una reacción en cadena, generalmente vía radicales libres. Moléculas de polímero se producen rápidamente desde el inicio de la reacción [11, 12].

El mecanismo de la polimerización por radicales libres involucra tres pasos: la iniciación, la propagación y la terminación [13]. Además de estas etapas, el

mecanismo de polimerización involucra, previo a la etapa de iniciación, la generación de radicales libres con un iniciador como el 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN), el peróxido de benzoilo (BPO), el peróxido de laurilo (LPO), etc. La generación de radicales libres se logra por una ruptura homolítica del iniciador, como se muestra en la Figura 3. Dicha ruptura, dependiendo del iniciador, se puede llevar a cabo por efecto de la temperatura, radiación UV, radiación visible o gamma, entre otras [9].



**Figura 3.** Formación de radicales cianopropilo a partir del 2,2 azobisisobutironitrilo (AIBN).

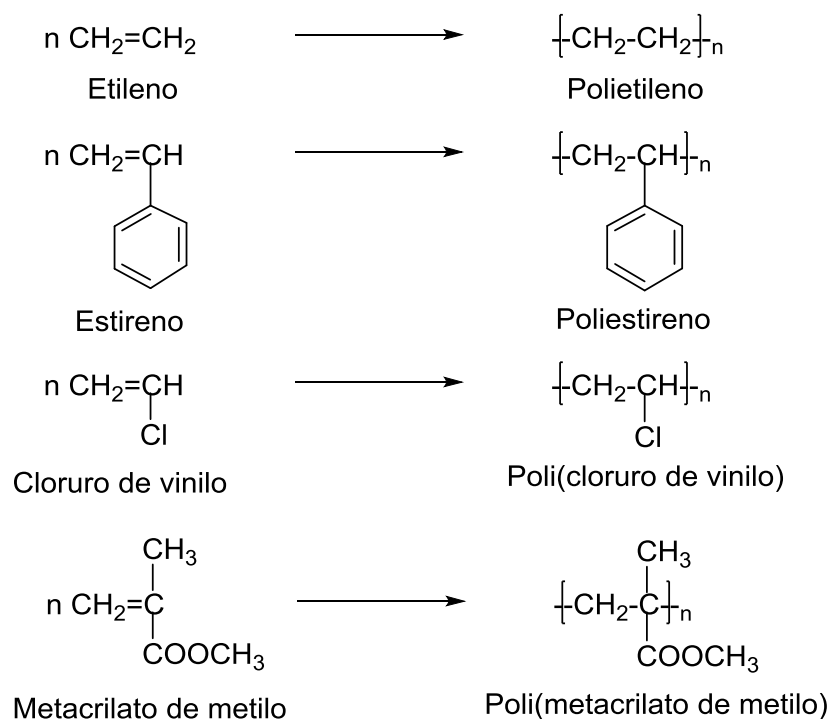
En la Tabla 2 se muestran algunas sustancias usadas como iniciadores en la polimerización vía radicales libres, así como sus temperaturas óptimas y tiempo de vida media en una reacción de polimerización.

**Tabla 2.** Tipos de iniciadores y su tiempo de vida media en función de la temperatura.

Iniciador/Temperatura	50°C	60°C	70°C	85°C	100°C	115°C	130°C
2,2-Azobisisobutironitrilo	74 h	17 h	4.8 h		7.2 min		
Peróxido de benzoilo	86 h	7 h	7.3 h	1.4 h	19.8 min		
Peróxido de acetilo	158 h		8.1 h	1.1 h			
Peróxido de laurilo	47.7 h	12.8 h	3.5 h	31 h			
t-butil peracetato				88 h		113 h	1.7 h
Peróxido de ter-butilo					338 h		

Los monómeros vinílicos ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), polimerizan en presencia de peróxidos en condiciones específicas para generar radicales libres. Algunos ejemplos de ellos se muestran a continuación en la Figura 4.



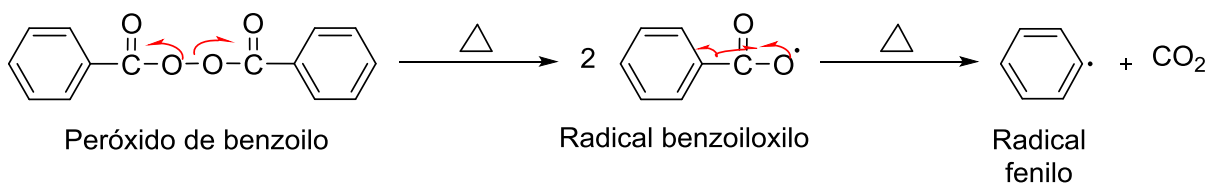


**Figura 4.** Ejemplos de algunas polimerizaciones vía radicales libres a partir de monómeros vinílicos.

#### Mecanismo de la polimerización

- Generación de los radicales libres

Un iniciador de polimerización es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de la temperatura [13]. La molécula de iniciador se divide para dar usualmente dos radicales:  $I \rightarrow 2R^\bullet$  I representa el iniciador y  $R^\bullet$  al radical libre formado en la descomposición del iniciador. Un iniciador comúnmente utilizado es el BPO, la Figura 5 muestra el mecanismo para la generación de radicales fenilo.

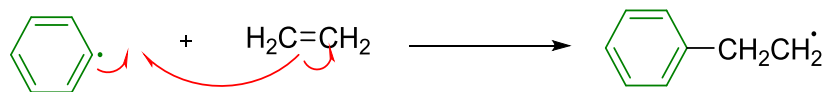


**Figura 5.** Mecanismo para la generación de radicales libres a partir del peróxido de benzoilo (BPO).

### a) *Iniciación:*

Esta etapa involucra la creación del centro activo mediante la adición de un radical libre a una molécula de monómero, es la primera etapa de la reacción en cadena:  $R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$  donde M es el monómero.

La Figura 6 muestra cómo el iniciador reacciona con el monómero para iniciar la reacción vía radicales libres, formando el primer radical monomérico.

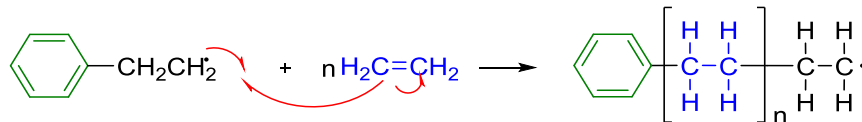
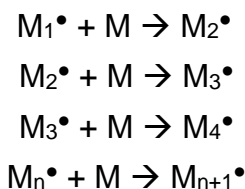


**Figura 6.** Mecanismo de la reacción de iniciación.

### a) *Propagación*

En esta etapa se van añadiendo moléculas de monómero al monómero-radical formado en la etapa de la iniciación y la cadena va creciendo:

En la Figura 7 se observa cómo se van añadiendo moléculas de monómero en la cadena en crecimiento.

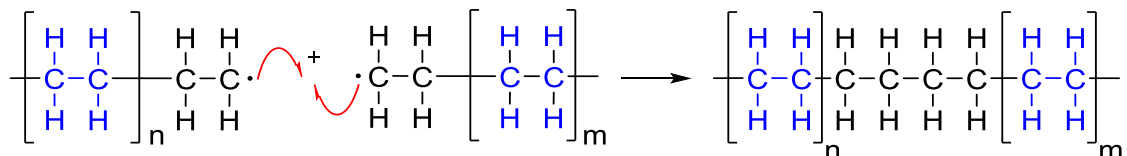


**Figura 7.** Mecanismo de la reacción de propagación.

### b) *Terminación*

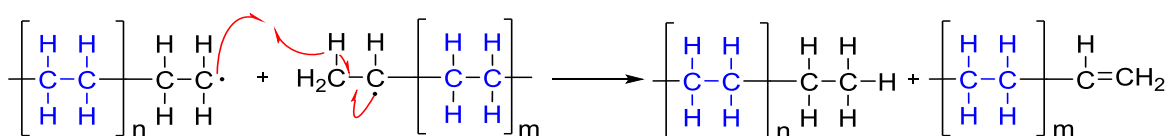
En esta etapa se termina el crecimiento de la cadena del polímero, los dos mecanismos más comunes de la terminación implican la reacción bimolecular de las cadenas en crecimiento del polímero:  $M_{n+1}^\bullet + M_{n+1}^\bullet \rightarrow P$  donde P es el polímero.

En la Figura 8 se observa como la combinación involucra el acoplamiento de dos cadenas crecientes mediante un enlace covalente para formar una sola molécula del polímero.



**Figura 8.** Terminación de una cadena polimérica mediante el acoplamiento de dos cadenas crecientes.

Alternativamente otra reacción de terminación es cuando un átomo de hidrógeno puede ser sustraído de una cadena creciente por otra cadena polimérica en una reacción conocida como dismutación, en la Figura 9 se esquematiza esta reacción.



**Figura 9.** Terminación de una cadena polimérica mediante dismutación.

Así se forman dos tipos de moléculas, una con un extremo saturado y la otra con un extremo insaturado; en este caso las cadenas tienen moléculas de iniciador solo en un extremo, mientras la combinación da como resultado moléculas con dos fragmentos de iniciador uno en cada extremo. En general ocurren ambos tipos de reacciones de terminación pero en diferentes magnitudes, dependiendo del monómero y de las condiciones de polimerización [13].

## 2) Polimerización iónica

Las polimerizaciones iónicas son también reacciones en cadena y siguen los tres mismos pasos que la polimerización vía radicales libres. La diferencia entre ellas es que la polimerización iónica se inicia por un ion y no por un radical libre. Estos iones pueden ser cationes o aniones dependiendo del tipo de iniciador

empleado [9]. En la Tabla 3 se muestra una lista con algunos monómeros comunes y sus posibilidades de polimerización (el signo + significa que se puede polimerizar mediante ese mecanismo y el signo – que no se puede llevar a cabo la polimerización con ese mecanismo).

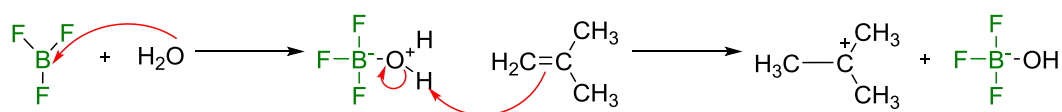
**Tabla 3.** Alternativas de polimerización de algunos monómeros comunes.

Monómero	Radical	Catiónica	Aniónica
Etileno	+	+	+
Propileno	-	+	+
Isobutileno	-	+	-
Estireno	+	+	+
Tetrafluroetileno	+	-	-
Butadieno	+	+	+
Isopreno	+	+	+
Cloruro de vinilo	+	-	+
Ácido acrílico	+	-	-
Ácido metacrílico	+	-	-
Acrilato de metilo	+	-	+
Metacrilato de metilo	+	+	+
Acrilamida	+	+	+

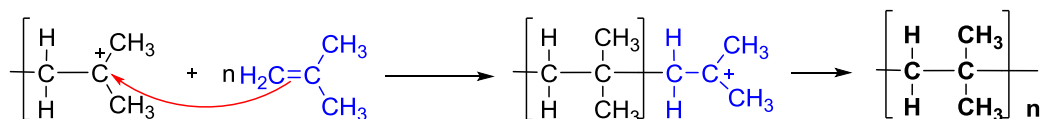
## 2.1) Polimerización catiónica

La polimerización catiónica es iniciada por ácidos cuyo mecanismo se puede representar mediante la Figura 10.

Paso de iniciación: el catalizador protona al monómero, iniciando la cadena.



Paso de propagación: se añade otra molécula de monómero a la cadena.



**Figura 10.** Mecanismo de polimerización catiónica de la síntesis del poli(isobutileno).

Aunque este tipo de polimerización puede ser iniciada por ácidos protónicos, éstos no conducen a polímeros de alto peso molecular, por lo que se prefiere el empleo de los ácidos de Lewis como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  o  $\text{ZnCl}_2$ . Ahora bien, estos compuestos requieren de un cocatalizador que actúe como donador de electrones. El cocatalizador puede ser agua o algún ácido de Brönsted [1].

En este tipo de polimerización se utiliza más frecuentemente el término catalizador que iniciador, debido al hecho que la sustancia que se utiliza para iniciar la polimerización no se consume en forma apreciable durante el proceso de polimerización.

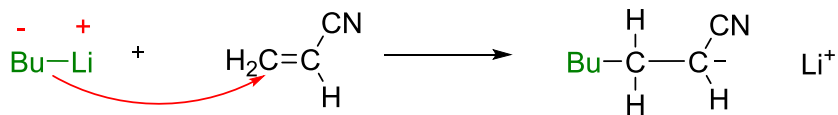
Una diferencia importante entre la polimerización catiónica y la vía radicales libres es que el proceso catiónico necesita un monómero que forme un carbocatión relativamente estable cuando reaccione con el extremo catiónico de la cadena en crecimiento. Algunos monómeros forman intermediarios más estables que otros; por ejemplo, el estireno y el isobutileno experimentan polimerización catiónica fácilmente, mientras que el etileno y el acrilonitrilo no polimerizan bien en estas condiciones.

## 2.2 Polimerización aniónica

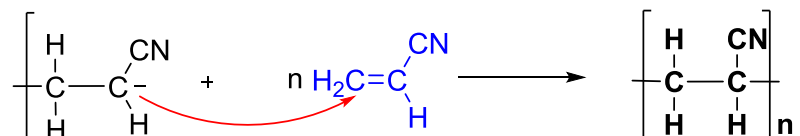
Es conveniente aclarar que no todos los monómeros pueden polimerizar iónicamente, en el caso de la polimerización aniónica sólo lo harán aquellos que sean capaces de estabilizar la carga negativa. La polimerización aniónica era empleada en la industria mucho antes de que se conociera su naturaleza. En Alemania y Rusia se preparaba caucho sintético polimerizando butadieno con metales alcalinos [1].

La polimerización aniónica puede ser iniciada con bases como  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  y  $\text{KNH}_2$ , o por compuestos organometálicos donde destacan los compuestos alquil litio y de manera especial el *n*-butilitio y el *sec*-butilitio. El proceso de iniciación se puede visualizar en la Figura 11.

Paso de iniciación: el catalizador protona al monómero, iniciando la cadena.



Paso de propagación: se añade otra molécula de monómero a la cadena.



**Figura 11.** Mecanismo de polimerización aniónica de la síntesis del poliacrilonitrilo.

Muchas polimerizaciones aniónicas tienen lugar en condiciones en las cuales no hay reacciones de terminación y durante la propagación se consume la totalidad del monómero quedando los aniones terminales activos, aún después de consumirse todo el monómero. Estas polimerizaciones reciben el nombre de polimerizaciones vivientes. Si se añade una cantidad adicional de monómero, este crecerá sobre los centros activos con el consecuente aumento del peso molecular. Si se añade un monómero distinto al primero se obtendrá un copolímero en bloque. Los polímeros vivos se pueden desactivar añadiendo un electrófilo que reaccione con los carbaniones, como agua, algún alcohol o ácido.

Esta técnica de polimerización es muy útil, pero muy delicada desde el punto de vista experimental, permite la preparación de polímeros en bloque que tienen una potencial aplicación a nivel industrial como compatibilizantes de mezclas y en nanotecnología.

## ***1.2 Polielectrolitos***

### *1.2.1 Definición de polielectrolito*

Como ya se mencionó anteriormente, los polímeros son moléculas de alto peso molecular (macromoléculas) compuestas por unidades estructurales también denominadas unidades monoméricas. Cuando estos contienen grupos iónicos, presentan carga electrostática en solución, es decir estamos en presencia de un polielectrolito [14]. De acuerdo a la IUPAC los polielectrolitos (PEL) se definen como polímeros en los que una porción mayoritaria de las unidades que lo constituyen, contienen grupos ionizables, iónicos o ambos. En general, estos polímeros presentan tanto propiedades de los electrolitos (soluciones eléctricamente conductoras) como de los polímeros (soluciones viscosas), características por las que se les puede nombrar polisales [15]. Una gran variedad de moléculas de interés biológico, como las proteínas y el ADN son polielectrolitos. Existen además polielectrolitos sintéticos, ampliamente usados en aplicaciones comerciales como aditivos en productos cosméticos (agentes espesantes y modificadores reológicos), adhesivos, estabilizantes para suspensiones coloidales, tratamiento de aguas, floculantes y otros.

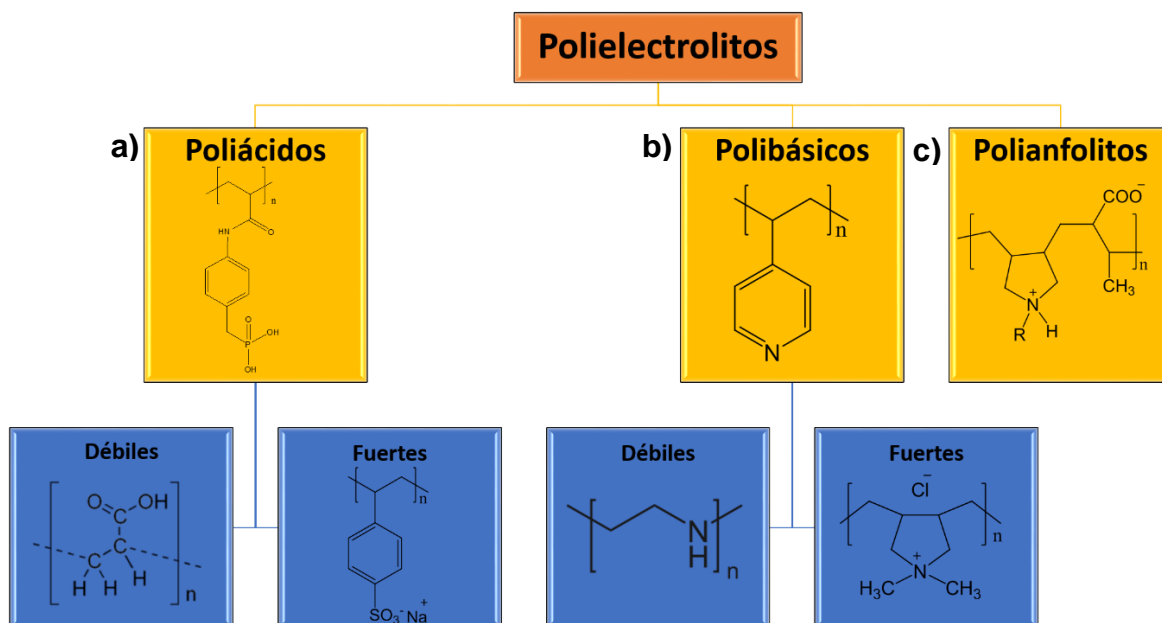
### *1.2.2 Clasificación de polielectrolitos*

Existen tres clasificaciones para ubicar a los polielectrolitos: por el tipo de grupo funcional que contengan, por su comportamiento ácido-base y por la localización de los grupos cargados en la cadena polimérica.

#### *1.2.2.1 Tipo de grupo funcional*

Dependiendo de las características de los grupos funcionales, los polielectrolitos se clasifican en poliácidos, polibásicos y polianfolitos. Los poliácidos y los polibásicos, a su vez, en fuertes o débiles dependiendo de los grupos ionizables. Los polianfolitos son polielectrolitos que contienen grupos

ácidos y básicos a lo largo de la cadena polimérica. La clasificación se encuentra en la Figura 12.



**Figura 12.** Clasificación de los polielectrolitos de acuerdo a los grupos funcionales que contengan (a) grupos ácidos, (b) grupos básicos y (c) grupos ácidos y básicos (anfolitos).

### 1.2.2.2 Comportamiento ácido-base

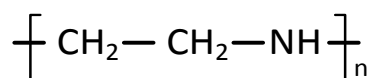
Los polielectrolitos se clasifican en débiles o fuertes de acuerdo a su comportamiento ácido-base. En los polielectrolitos fuertes la carga de la molécula no depende del pH de la solución. En los polielectrolitos débiles, los grupos cargados se hallan en equilibrio ácido-base y, por lo tanto, su grado de ionización será dependiente del pH. En este caso, el  $pK_a$  o el  $pK_b$  aparentes indican el pH en el cual la mitad de los grupos se hallan disociados, pero los polielectrolitos débiles no presentan un salto abrupto de pH durante una curva de titulación como sucede para los ácidos o bases fuertes. Esto se debe a que la carga de un monómero afecta al equilibrio ácido-base de sus vecinos, modificando sus constantes de protonación, dando origen a una distribución de  $pK_a$ s y por lo tanto, a una curva de titulación sin cambios de pH abruptos [16].



### 1.2.2.2 Localización de los grupos cargados

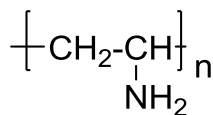
Existe otro tipo de clasificación para los polielectrolitos de acuerdo al sitio donde se ubican los grupos iónicos:

- a. De tipo integral: Los grupos iónicos se ubican dentro de la cadena principal de la macromolécula como en el ejemplo de la Figura 13.



**Figura 13.** Estructura de la polietilenimina.

- b. De tipo colgante: Los sitios grupos iónicos están ubicados en cadenas laterales de la cadena principal del macroión como se observa en la Figura 14.

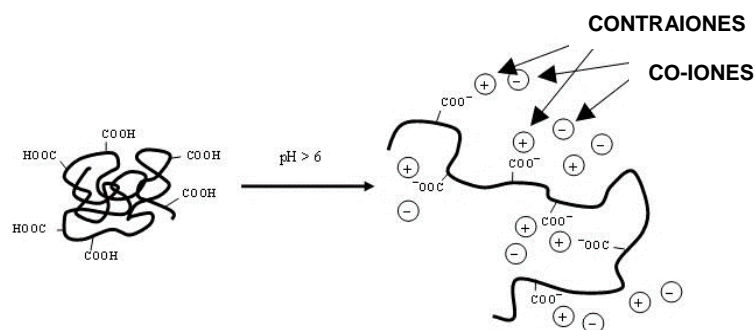


**Figura 14.** Estructura de la polietilenamina.

### 1.2.3 Conformación de polielectrolitos

Los polímeros y polielectrolitos se caracterizan por ser macromoléculas versátiles capaces de adoptar un gran número de conformaciones. En ausencia de interacciones, los polielectrolitos en solución adoptan una conformación de ovillo que maximiza la entropía conformacional. Por otro lado, un polielectrolito fuertemente cargado buscará disminuir las repulsiones entre cargas, dependiendo de la concentración de contraiones y por lo tanto presentará en solución una conformación alargada. En consecuencia, un aumento en la fuerza iónica o una disminución en la fracción de grupos cargados debida a cambios de pH en la solución, favorecerá las conformaciones de ovillo. La conformación de un polielectrolito real en una solución diluida estará determinada por el balance entre diversas interacciones tales como las fuerzas electrostáticas, la estadística conformacional, las fuerzas de van der Waals, los puentes de hidrógeno, la

condensación de contraiones, los impedimentos estéricos y (para polielectrolitos débiles y/o redox) los equilibrios químicos. En el caso de polielectrolitos adsorbidos en una superficie también serán importantes las interacciones superficie-polielectrolito y polielectrolito-polielectrolito [16]. La presencia de un gran número de interacciones iónicas opuestas y fuertemente acopladas hace a los polielectrolitos sistemas complejos pero sensibles a su entorno y por lo tanto muy interesantes de estudiar desde el punto de vista fisicoquímico. Un ejemplo de un polielectrolito que varía su conformación de acuerdo al cambio del pH es el que tiene grupos funcionales ácido carboxílico, donde a valores de pH mayores de 6 cambia de una conformación de ovillo a una alargada como se observa en la Figura 15.



**Figura 15.** Variación de la conformación de un polielectrolito con grupos ácido carboxilo al aumentar el pH.

#### 1.2.4 Síntesis de polielectrolitos

Los polielectrolitos pueden ser preparados mediante los mecanismos tradicionales de polimerización como las reacciones en cadena y en etapas, por ejemplo, vía radicales libres o por condensación respectivamente, así como también por la modificación química de polímeros preformados.

##### 1.2.4.1 Polimerización vía radicales libres

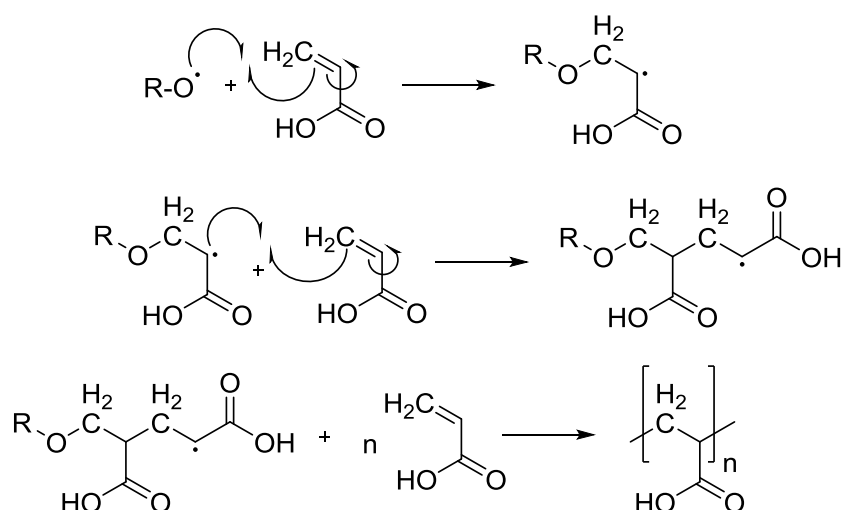
La polimerización vía radicales libres es una de las técnicas más utilizadas para la síntesis de polielectrolitos. En la Tabla 4 se muestran los grupos

funcionales más comúnmente encontrados en los polielectrolitos obtenidos por radicales libres, tanto del tipo básico como del tipo ácido.

**Tabla 4.** Grupos funcionales más comunes en polielectrolitos.

Aniónicos	Catiónicos
- COO <sup>-</sup>	- NH <sup>3+</sup>
- SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	= NH <sup>2+</sup>
- O – PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	≡ NH <sup>+</sup>
-AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	- NR <sup>3+</sup>

Un polielectrolito que se obtiene mediante el mecanismo vía radicales libres es el ácido poliacrílico (PAA) (Figura 16). El PAA es un polímero aniónico, que se sintetiza en presencia de iniciadores de tipo peróxido, compuestos azo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos u otros iniciadores térmicos [4]. Este polielectrolito tiene la capacidad de absorber y retener agua; entre sus principales aplicaciones se encuentran su uso como agente espesante en fluidos hidráulicos no inflamables, como agente dispersante en la industria del petróleo y la industria de metales, como agente floculante en metalurgia, entre otros [5].



**Figura 16.** Mecanismo de polimerización del ácido acrílico.

En la Tabla 5 se muestran otros ejemplos de monómeros vinílicos iónicos que se polimerizan por el mecanismo vía radicales libres.

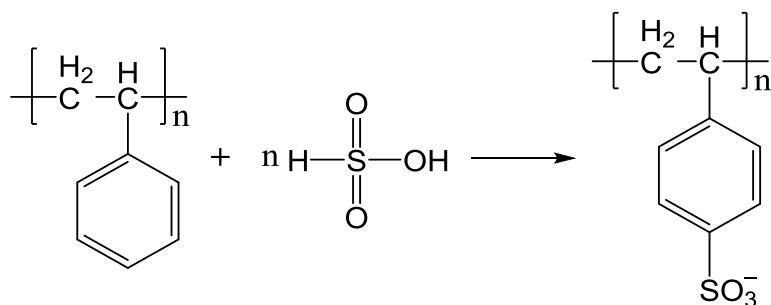
**Tabla 5.** Monómeros vinílicos iónicos que se polimerizan vía radicales libres

Catiónicos	
Cloruro de dialildimetil amonio [6]	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2 \text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
Acrilato de dimetilaminoetilo [7]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Metacrilato de dimetilaminoetilo [8]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_3)_2$
Cloruro de acriloxietiltrimetil amonio [9]	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
Aniónicos	
Ácido acrílico [4]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
Ácido metacrílico [10]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
Ácido itacónico [11]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Ácido estirensulfónico [12]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3$

#### 1.2.4.2 Síntesis de polielectrolitos por modificación química

Muchos polímeros pueden ser transformados en polielectrolitos por medio de la unión covalente de un número apropiado de grupos iónicos en la cadena polimérica. La modificación química de polímeros sintéticos, en general, incluye reacciones de sustitución, adición, eliminación, hidrólisis, cuaternización, sulfonación, apertura de anillos y la reacción de Mannich [14, 15].

Un polielectrolito que puede ser sintetizado vía radicales libres o por modificación química es el poli(*p*-estirensulfonato de sodio), que es un polielectrolito ácido fuerte, lineal, aniónico, de tipo colgante y altamente soluble en agua. La síntesis vía radicales libres consiste en polimerizar el monómero ácido *p*-estirensulfonato en presencia del iniciador AIBN u otros iniciadores térmicos bajo atmósfera inerte; mientras que mediante la modificación química, el poliestireno es tratado con ácido sulfónico con el fin de sulfonar los anillos aromáticos de la cadena polimérica (Figura 17).



**Figura 17.** Síntesis idealizada del ácido poli(*p*-estirensulfonato).

La modificación química del poliestireno con ácido sulfónico conduce a diversos grados de modificación. Además, el poliestireno puede modificarse en las tres diferentes posiciones en el anillo aromático (*orto* o *para*), siendo el de mayor rendimiento el modificado en la posición *para*.

El grupo sulfonilo produce polielectrolitos aniónicos fuertes y, generalmente, estos polímeros son neutralizados con bases. De esta manera se preparan sales de sodio, calcio, entre otras [16, 17]. Una de las aplicaciones de los polielectrolitos con grupos sulfónicos es la producción de resinas de intercambio iónico. Otra aplicación de los polímeros con grupos sulfónico es en la síntesis de nanopartículas metálicas.

### 1.2.5 Aplicaciones de los polielectrolitos

Los polielectrolitos, por ser macromoléculas que portan grupos iónicos unidos covalentemente a su estructura y los cuales a su vez son compensados por contraiones para garantizar la electroneutralidad del sistema, les ha permitido tener diferentes aplicaciones. Por ejemplo, se han utilizado para elaborar membranas en celdas de combustible, plaguicidas, medicamentos, floculantes de tratamientos de aguas residuales, aditivos para jabón y detergente, baterías y resinas de intercambio iónico y para resolver problemas analíticos como la extracción, separación y concentración de iones metálicos, entre otros. En general, los polielectrolitos presentan tanto propiedades típicas de los electrolitos (sales comunes) como propiedades características de los polímeros, por esta

razón también se les conoce como polisales, ya que como sales, sus soluciones son eléctricamente conductoras, y como polímeros las soluciones son a menudo viscosas [17]. Los polielectrolitos, debido a su solubilidad en agua, tienen aplicaciones en bioquímica y medicina, ya que los polielectrolitos biocompatibles son utilizados para recubrimiento de implantes, para la liberación controlada de fármacos y cementos dentales, entre otros.

Se ha reportado que los polielectrolitos reducen iones metálicos y contribuyen a la estabilización de sistemas de partículas en el orden de nanoescala. Esto se logra cuando el polielectrolito se adsorbe en la superficie de la nanopartícula y evita su crecimiento o el fenómeno de agregación en sistemas coloidales. Schifani, y colaboradores presentan la síntesis de nanopartículas metálicas soportadas sobre nanotubos de carbono, en donde reportan la solubilidad de nanotubos de carbono de pared múltiple empleando el método de envoltura por polímeros donde se utiliza poli(etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato) (PEDOT-PSS) como electrolito polimérico [18]. Se utiliza el PEDOT como reductor de cationes metálicos y estabilizador de nanopartículas en solución. Los cationes son reducidos para producir nanopartículas metálicas depositadas sobre el nanotubo de carbono.

## 1.3 Nanopartículas

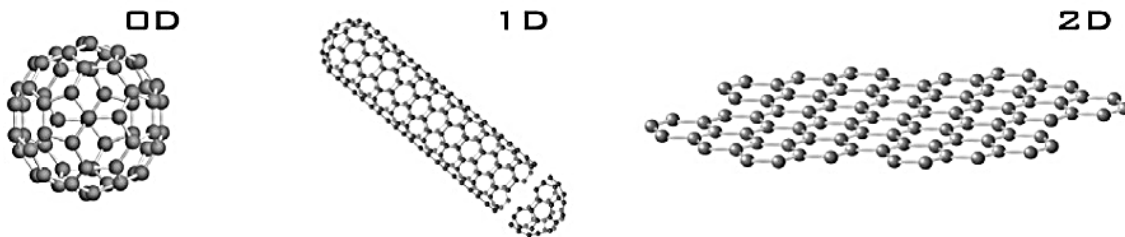
### 1.3.1 Definición de nanopartículas

Las nanopartículas son partículas nanométricas cuyos usos potenciales aumentan con su tamaño minúsculo. Por definición, miden menos de 100 nanómetros. El pequeño tamaño de las nanopartículas les dota de propiedades inusuales. De acuerdo al número de dimensiones que se encuentren en este rango nanométrico, las nanoestructuras se pueden clasificar en tres tipos [28, 29] (Figura 18):

•**0D** – Cero-dimensionales. Las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico; como en el caso de nanopartículas, nanoclústers, nanocristales y puntos cuánticos.

•**1D** - Unidimensionales. Dos de las dimensiones de la nanoestructura se encuentran en la escala nanométrica y la tercera posee longitud variable; como en el caso de nanoalambres, nanotubos y nanorodillos.

•**2D** – Bidimensionales. Sólo una de las dimensiones está en la nanoescala, las otras dos forman un área de tamaño indefinido; como en el caso de películas delgadas, grafeno y nanorrecostrimientos.



**Figura 18.** Diferentes tipos de nanoestructuras. Fullereno (0D), nanotubos de carbono (1D) y grafeno (2D).

Las propiedades que presentan las nanopartículas metálicas no son en nada parecidas a las que tienen los metales en bulto. A medida que el tamaño de las partículas se reduce, sus propiedades intrínsecas mejoran visiblemente,

sobretudo en el intervalo de 1 a 10 nm, donde los efectos de tamaño y superficie son cada vez más notables.

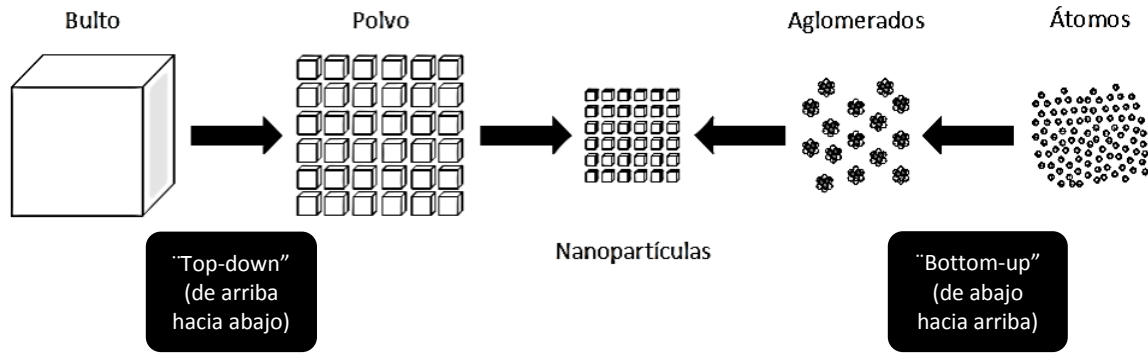
Entre los efectos de tamaño podemos destacar: la activación de la superficie, el aumento en el área superficial y el aumento en la razón superficie/volumen [30, 31]. Además, debido a que los átomos en la superficie de la nanopartícula están menos enlazados que el resto de sus átomos, se incrementa su energía libre superficial, afectando propiedades como la temperatura de fusión y reactividad química. Por otro lado, se producen cambios importantes en las propiedades ópticas, verificándose la aparición de dos tipos de fenómenos: la resonancia del plasmón superficial [33] y los efectos cuánticos. Además, debe tenerse en cuenta que las propiedades de nanopartículas dependen de otros factores tales como la forma, el medio de dispersión, la naturaleza de la partícula, la capa protectora [34, 35], el grado de floculación y la temperatura [36, 37].

### *1.3.2 Formación y estabilización de nanopartículas*

Existen diferentes métodos para formar y estabilizar nanopartículas metálicas, de manera general, existen dos enfoques para la obtención de nanoestructuras, los llamados métodos “top-down” (de arriba hacia abajo) y los métodos “bottom-up” (de abajo hacia arriba) [19].

Los métodos de arriba hacia abajo consisten en la división del sólido en bulto hasta conseguir nanoestructuras, lo que requiere de instrumentación compleja y complicada lo cual los hace costosos. Las principales desventajas que presentan los métodos arriba hacia abajo son: imperfecciones de la superficie de la estructura, distribuciones de tamaño de partículas muy amplias y tamaños de partículas generalmente mayores a 10 nm. Los métodos de abajo hacia arriba usados en la síntesis de nanopartículas metálicas inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de átomos [20]. La Figura 19 muestra un diagrama general con los dos métodos.





**Figura 19.** Representación de los métodos para preparar nanopartículas metálicas.

En la literatura se han reportado un sin número de métodos para la preparación de nanopartículas metálicas, tales como descomposición térmica [22, 23], síntesis electroquímica [24, 25], síntesis hidrotérmica [26], método sol-gel [27], precipitación química [28], método del poliol [29], etc. Sin embargo, el método coloidal ha sido uno de los métodos más convenientes para la obtención de nanopartículas. Este método, fue publicado por Faraday en 1857 [30], no obstante, Turkevich [31] fue quien estableció por primera vez protocolos para la preparación de nanopartículas por este método, además, fue quien propuso un mecanismo por etapas para la formación de las nanopartículas. Este mecanismo se basa en primer lugar en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico con valencia cero. A continuación, estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos o *clusters* cuyo crecimiento continúa a medida que se mantenga el abastecimiento de átomos, formándose así la partícula. Entre sus principales ventajas [32] se encuentran que: es un método simple y reproducible, las partículas obtenidas son nanométricas y homogéneas, permite preparar nanopartículas a gran escala y con una distribución de tamaño estrecha [33], la estructura, el tamaño y la forma de las nanopartículas pueden ser controlados variando las condiciones de preparación (como el tipo de reductor, el contenido de los iones metálicos, la temperatura, la velocidad de agitación, etc.), las soluciones de las nanopartículas son estables por meses y se pueden preparar nanopartículas monometálicas y multimetálicas.

El método coloidal consiste en disolver un precursor del metal a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (líquida). Este método permite obtener soluciones coloidales estables por periodos de tiempo muy largos. En solución coloidal, las nanopartículas suficientemente pequeñas, permanecen estables debido al movimiento browniano, que es un movimiento irregular atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas, suspendidas en una fase líquida. Cuando las nanopartículas son lo suficientemente grandes, su comportamiento dinámico en función del tiempo se rige por las fuerzas de la gravedad y se produce la sedimentación. La reducción de los precursores puede realizarse mediante procesos químicos convencionales, radioquímicos o electroquímicos [34]. En los procesos de reducción química convencionales se emplean sustancias reductoras como el citrato de sodio [35, 36], hidrazina [35], borohidruro de sodio [36] y ácido ascórbico [37, 38]. La reducción por métodos radioquímicos hace uso de diferentes radiaciones como las microondas [35], radiación ultravioleta [39] y los rayos gamma. En algunos casos, el estabilizante puede actuar también como reductor [19, 40]. Una de las principales características de las nanopartículas metálicas en solución es que son inestables con el paso del tiempo y tienden a la aglomeración debido a las interacciones de Van der Waals [41]; es por ello que es primordial evitar los fenómenos de agregación o coagulación en los sistemas coloidales, para ello las nanopartículas formadas tienen que ser estabilizadas ya sea mediante fuerzas de repulsión electrostática o estérica.

La estabilización electrostática involucra la creación de una doble capa formada por los iones adsorbidos en la superficie y los asociados, alrededor de la partícula. De esta manera, si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión coulombica entre las partículas puede prevenir su aglomeración. Por otro lado, también puede presentarse que la estabilización estérica se puede alcanzar por la adsorción de moléculas largas tales como polímeros en la superficie de la partícula; estas moléculas proporcionan una capa protectora y de esta manera los centros metálicos están separados el uno del otro

[41]. Un aspecto importante, es que los agentes protectores utilizados deben cumplir con los siguientes requisitos: alta solubilidad en diferentes disolventes, estabilidad térmica, buena interacción con el precursor del metal y sobretodo buena interacción con la superficie de la nanopartícula.

Los polímeros comúnmente utilizados para estabilizar coloides metálicos son la polivinilpirrolidona, el polietilenglicol y sus copolímeros [42]. Sin embargo, los PEL son de especial interés debido a que al ser adsorbidos en la superficie de las nanopartículas pueden generar tanto efectos estéricos como electrostáticos, resultando nanopartículas electroestéricamente estabilizadas.

Los PEL son de especial interés debido a sus características especiales, por la presencia de grupos iónicos y su solubilidad en agua. Los PEL combinan ambos efectos de estabilización estérica y electrostática y por lo tanto puede estabilizar las partículas metálicas coloidales mucho mejor. Los polianiones como polianiones ofrecen una buena interacción con el precursor de metal.

### *1.3.3 Polielectrolitos como reductores y buenos agentes estabilizadores de nanopartículas*

Una amplia variedad de métodos de preparación de coloides de oro son conocidos, en su mayoría basado en precursores que contienen complejos de oro tales como  $[AuCl_4]$  con ácido tetracloroáurico  $HAuCl_4$ , siendo éste último el precursor más comúnmente utilizado.

Recientemente se demostró que los polielectrolitos ácidos pueden actuar tanto en la reducción como en la estabilización de nanopartículas de oro (AuNPs). Partículas de oro se han obtenido con éxito utilizando polietilenimina lineal (PEI) que sirve como reductor y como agente estabilizador. Sin embargo, la polietilenimina lineal tiene algunas características especiales, por ejemplo, la insolubilidad en agua a temperatura ambiente y  $pH = 7$ . El polímero se vuelve soluble en agua sólo en  $pH < 7$ , o por calentamiento hasta temperaturas mayores a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

Wang y colaboradores reportaron la formación de nanopartículas de oro de 5 a 20 nm con dímeros y trímeros de la PEI ramificada, donde el grupo amino secundario, produce la reducción del precursor. Por otro lado, los grupos amino primarios de la PEI ramificada se asocian con la superficie de la partícula por interacciones electrostáticas entre los grupos amino cargados positivamente y aniones Cl<sup>-</sup> adsorbidos, dando lugar a la posterior formación de partículas individuales como agregados [20].

Para estabilizar las pequeñas nanopartículas individuales tienen que ser utilizados agentes protectores. Los componentes de protección tienen que cumplir los siguientes requisitos:

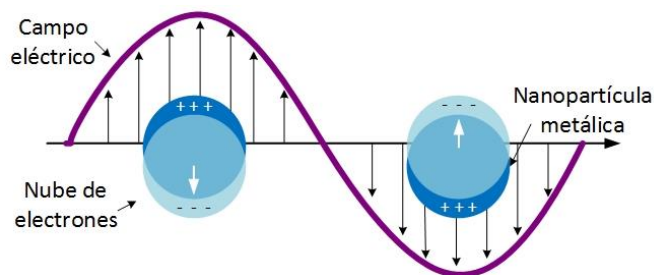
- Ser solubles en diferentes disolventes.
- Estables térmicamente durante la preparación y aplicación técnica.
- Buena interacción con la superficie metálica.
- Buena interacción con el precursor de metal.

El uso de ácidos polisulfónicos produce coloides de oro muy estables, durante meses, sin embargo, los polisulfonatos cargados negativamente, son estabilizadores menos adecuados para coloides de oro en comparación con el ácido polisulfónico. Este comportamiento se puede explicar por la presencia de contraiones de sodio en la carga superficial negativa de las nanopartículas de oro derivadas de iones cloruro adsorbidos.

Otra gama de polielectrolitos con los que se ha reportado la obtención de nanopartículas estables de oro y de plata son los ácidos poliarsónicos. Algunos ejemplos son el ácido poli(*o*-acrililaminofenilarsénico), el ácido poli(*p*-acrililaminofenilarsénico), los que, a diferencia de los anteriores, son capaces de reducir iones metálicos y de estabilizar nanopartículas en solución acuosa [21, 22].

### 1.3.4 Resonancia de plasmón superficial

La resonancia de plasmón superficial (SPR) es una de las propiedades ópticas más destacables de las nanopartículas metálicas de Au, Ag y Cu [43]. Al incidir una onda electromagnética sobre la superficie de una partícula metálica, ésta tendrá una cierta profundidad de penetración (aproximadamente 50 nm para oro y plata), debido a esto, sólo los electrones superficiales tienen interacción con dicha onda dando como resultado una oscilación colectiva. Lo que ocurre, es que el campo electromagnético alternante de la luz incidente interacciona con la partícula, induciendo una polarización en la superficie de la misma, debida al desplazamiento de los electrones libres con respecto a la red de cationes (Figura 20). La diferencia neta de carga que se genera sobre los bordes de las partículas, actúa como una fuerza restauradora, creando una oscilación dipolar de electrones con una cierta frecuencia. La energía de esta resonancia de plasmón superficial depende tanto de la densidad de electrones libres como del medio dieléctrico que rodea a la partícula, situándose en la región del UV-Vis para metales nobles [44-46]. En nanopartículas de oro, plata y cobre la SPR se presenta sólo bajo determinadas condiciones de tamaño (mucho menor a la longitud de onda de la luz incidente) y forma, los cuales determinan la variación de frecuencia de oscilación de los electrones dando una determinada SPR para cada forma y tamaño. Las nanopartículas alargadas (elipsoides y bastones), muestran dos bandas de plasmón diferentes, relacionadas con las oscilaciones de electrones de manera transversal y longitudinal.



**Figura 20.** Formación de dipolos por la interacción de la radiación electromagnética con la superficie de la nanopartícula.

### *1.3.5 Aplicaciones de las nanopartículas*

Las aplicaciones de las nanopartículas están dadas directamente por las propiedades que le confieren su forma, tamaño y distribución. Estudios realizados han revelado que las diferentes formas dependen principalmente de las condiciones de preparación. La catálisis es probablemente la aplicación química más importante de las nanopartículas metálicas, ya que estas exhiben propiedades catalíticas para muchas reacciones orgánicas con alta actividad y selectividad [47, 48].

Actualmente, las nanopartículas se utilizan ya en productos tan variados como las cremas antisolares, la ropa deportiva e incluso en algunos suplementos alimenticios. Las empresas de cosméticos añaden nanopartículas a las cremas antisolares para darles transparencia mientras que los fabricantes de ropa deportiva emplean nanopartículas de plata (AgNPs) para combatir las bacterias causantes de los malos olores. Las industrias de la construcción y automotriz tampoco han quedado al margen de estos avances y, al igual que otros muchos sectores, recurren a los nanomateriales. Por ello es fácil encontrar pinturas capaces de eliminar las bacterias del aire o nanofibras de carbono en los neumáticos. Se calcula que actualmente hay por lo menos 600 productos disponibles en todo el mundo que contienen algún tipo de nanoestructura.

Existen diversos estudios que analizan la posible toxicidad de los nanomateriales, sin embargo, los resultados encontrados hasta el momento no son concluyentes y en algunos casos se ha encontrado que pueden ser incluso beneficiosas para la salud por lo que su uso se espera que se incremente en los próximos años. Por ejemplo, el dióxido de titanio en las cremas para la protección de los rayos solares es muy eficaz para prevenir el cáncer de piel. Los nanotubos de carbono podrían también resultar muy útiles para llevar fármacos con precisión hasta un determinado tumor minimizando el uso de otras terapias agresivas como la radio o quimioterapia [34].

## Justificación

La síntesis de nanopartículas de Au y Ag estables en solución comúnmente involucra el uso de disolventes orgánicos como DMF, DMSO y benceno así como de agentes reductores tales como la hidracina y el borohidruro de sodio, los cuales son tóxicos y poco amigables con el medio ambiente, además requiere el uso de un agente estabilizante. Por otro lado, se ha reportado que algunos polielectrolitos ácidos tienen la capacidad de formar y estabilizar nanopartículas metálicas, además de reducir iones metálicos. En este trabajo de investigación se propone diseñar y sintetizar un polielectrolito con el grupo funcional ácido arsónico -  $\text{AsO}(\text{OH})_2$  capaz de reducir a los iones de oro y plata, así como de estabilizar a las nanopartículas de Au y Ag mediante un efecto electro-estérico. Se propone utilizar agua como disolvente y con ello evitar el uso de disolventes orgánicos. Debido a la capacidad del polielectrolito de reducir los iones metálicos, se evitará también el uso de agentes reductores tóxicos y así se obtendrá una ruta de síntesis de nanopartículas amigable con el medio ambiente. A pesar de que el polielectrolito contiene arsénico éste se encuentra en estado de valencia  $5^+$ , que es el estado más estable termodinámicamente, por lo que se espera que su toxicidad sea mínima ya que además está presente en un compuesto orgánico [49].

# Objetivos

## ***Objetivo general***

Sintetizar un nuevo polielectrolito que contenga grupos ácido arsónico por modificación química y evaluar su eficiencia como agente reductor y estabilizador en la síntesis de nanopartículas de Au y Ag.

## ***Objetivos específicos***

- Sintetizar el monómero *p*-acrililoxiformilfenilo (*p*-AFF) a partir de la reacción de condensación entre el *p*-hidroxiformilfenilo y el cloruro de acrililo en presencia de trietilamina.
- Polimerizar el monómero *p*-AFF en solución vía radicales libres utilizando AIBN como iniciador para obtener el polímero poli(*p*-acrililoxiformilfenilo) poli(*p*-AFF).
- Realizar la modificación química del poli(*p*-AFF) utilizando el compuesto ácido *p*-arsanílico para obtener el polielectrolito ácido poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico).
- Sintetizar y estabilizar nanopartículas de Au y Ag utilizando el nuevo polielectrolito ácido poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico).
- Caracterizar las nanopartículas de Au y Ag mediante las técnicas de espectroscopia UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión.



## Capítulo II. Desarrollo experimental

### II.1 Equipo

- Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se adquirieron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian 400 (400MHz/100MHz), utilizando como disolventes cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}$ ) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se dan en ppm. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) están en 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 de IR fueron obtenidos en un espectrómetro Infrarrojo Perkin-Elmer modelo Frontier. Las muestras fueron analizadas con un accesorio de reflectancia totalmente atenuada (ATR) con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ .
- El análisis elemental fue determinado en un equipo analizador de C, N e H, Perkin-Elmer (modelo 2400 serie II).
- Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina, empleando cromatoplasmas de sílica gel con espesor de capa de 0.22 mm MERCK y diversas mezclas de disolventes como fase móvil. Como agente revelador se empleó la lámpara de luz UV Spectroline, modelo ENF-240C.
- La determinación de arsénico se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro óptico de emisión con fuente de plasma de inducción por acoplamiento (ICP), Perkin-Elmer modelo Optima 3000XL.
- Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron en un espectrómetro UV-Vis marca Perkin Elmer, modelo UV-Vis Lambda 2S, las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda de cuarzo de 1 cm x 1 cm x 3 cm en el rango de 190 a 1100 nm.
- Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de las nanopartículas metálicas fueron obtenidas en un microscopio electrónico de

transmisión marca JEOL (modelo JEM2100). Se preparó una rejilla de cobre cubierta con una capa de carbono amorfo colocando una gota de la solución coloidal sobre ella y secando a vacío.

## **II.2 Reactivos y disolventes**

Los disolventes se purificaron y secaron antes de ser utilizados de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura [50, 51], por ejemplo, el THF fue destilado y secado con sodio metálico y el diclorometano y la acetona fueron destilados y secados con cloruro de calcio, todos bajo atmósfera inerte. Algunos de los reactivos usados para las síntesis también fueron destilados y secados, como la trietilamina que fue destilada y secada sobre KOH y el cloruro de acrililo que fue purificado por destilación en presencia de hidroquinona, ambos bajo atmósfera inerte.

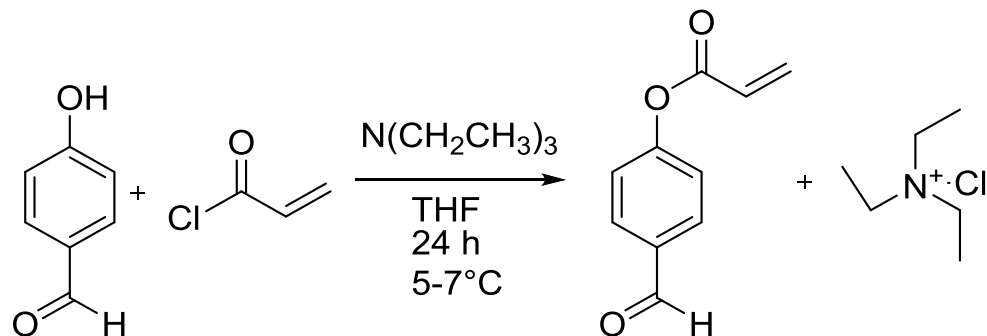
Los reactivos sólidos utilizados fueron el *p*-hidroxiformilfenilo (PM: 122.12 g/mol, PF: 114°C), el ácido *p*-arsanílico (PM: 217.05 g/mol, PF:  $\geq 300^\circ\text{C}$ ), hidróxido de sodio (PM: 40 g/mol, PF: 318°C), ácido tetracloroáurico(III) trihidratado (PM: 393.83 g/mol, PF: 30°C) y nitrato de plata (PM: 169.87 g/mol, PF: 212°C) todos marca Sigma Aldrich. El AIBN (PM: 164.21 g/mol, PF: 103°C) fue purificado mediante recristalización con etanol.

## **II.3 Síntesis del monómero *p*-acriloiloxiformilfenilo (*p*-AFF)**

En un matraz balón de 100 mL de una boca provisto de agitador magnético y tapón abatible, se colocó 1 g (8.2 mmol) de *p*-hidroxiformilfenilo. El matraz con el *p*-hidroxiformilfenilo fue degasificado, se añadieron 30 mL de THF anhidro y se colocó en un baño de hielo (5-7°C) con agitación constante hasta formar una solución homogénea de color naranja. Bajo atmósfera inerte de argón, se añadieron de forma simultánea 0.6 mL (8.2 mmol) de cloruro de acrililo y 1 mL (8.2 mmol) de trietilamina, la adición se efectuó lentamente gota a gota observando la formación de un precipitado beige (clorhidrato de trietilamina).

El sistema permaneció en baño de hielo por una hora y dos horas más a reflujo; posteriormente el sistema se enfrió hasta llegar a temperatura ambiente y continuó en agitación por 24 horas. El Esquema 1 muestra la síntesis del monómero *p*-acrililoxiformilfenilo anteriormente descrita.

Para recuperar el producto, primero se eliminó el sólido beige por filtración y posteriormente se evaporó el THF hasta obtener un líquido viscoso de color rojo.



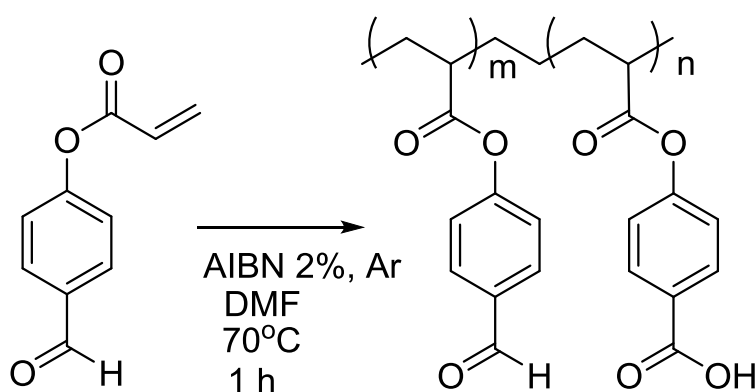
**Esquema 1.** Síntesis del monómero *p*-AFF.

El producto obtenido fue purificado por columna cromatográfica de sílice utilizando diclorometano como eluyente. El producto *p*-AFF se recuperó en la primera fracción de la columna. Después se evaporó el disolvente obteniendo 0.85 g de un líquido beige, el cual fue secado al alto vacío.

Rendimiento: 60%. **RMN  $^1H$**  (400 Hz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm); 9.98 (s, 1H,  $-CHO$ ), 7.91 (d, 2H, H-Ar), 7.31 (d, 2H, H-Ar), 6.62 (dd,  $J_{trans}= 17.6$  y  $J_{gem}=1.2$  Hz, 1H,  $CH_2=$ ), 6.32 (dd,  $J_{trans}= 17.2$  y  $J_{cis}=10.4$  Hz, 1H,  $=CH-$ ), 6.05 (dd,  $J_{cis}= 10.4$  y  $J_{gem}=1.2$  Hz, 1H,  $CH_2$ ). **RMN  $^{13}C$**  (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 190.77 (s, C=O), 163.59 (s, C=O), 155.06 (s, C-Ar), 133.82 (s, C-Ar), 133.42 (s), 131.03 (s), 127.19 (s), 122.15 (s). **IR** ( $cm^{-1}$ ): 2838 ( $\nu C-H_{aromático}$ ), 1734 ( $\nu C=O_{éster}$ ), 1698 ( $\nu C=O_{aldehído}$ ), 1632 ( $\nu C=C_{vinílico}$ ), 1600 ( $\nu C=C_{aromático}$ ), 1200 ( $\nu C-O-C_{asimétrico}$ ), 1136 ( $\nu C-O-C_{simétrico}$ ) y 980 ( $\delta C-H_{aromático}$ ). Análisis elemental  $C_{10}H_8O_3$  (teórico) experimental: %C (68.18) 68.01; %H (4.58) 4.94 y el porcentaje de oxígeno por diferencia fue de (27.24) 27.05.

#### II.4 Síntesis del poli(*p*-acrililoxiformil fenilo) poli(*p*-AFF)

En el Esquema 2 se muestra la síntesis del poli(*p*-AFF). En un tubo de ensayo con tapón de rosca se colocó 1 g (5.7 mmol) del monómero *p*-AFF puro y seco con 20 mg (0.12 mmol) que equivale al 2% en peso de AIBN, disuelto en 1 mL de DMF, se burbujeó con argón durante 15 minutos; inmediatamente retirado el argón se tapó el tubo para evitar lo más posible la entrada de aire al sistema. Después se calentó por una hora en baño de agua a 70 °C y terminado el tiempo de reacción de polimerización el tubo fue sumergido en un baño de hielo.



**Esquema 2.** Síntesis del polímero poli(*p*-AFF).

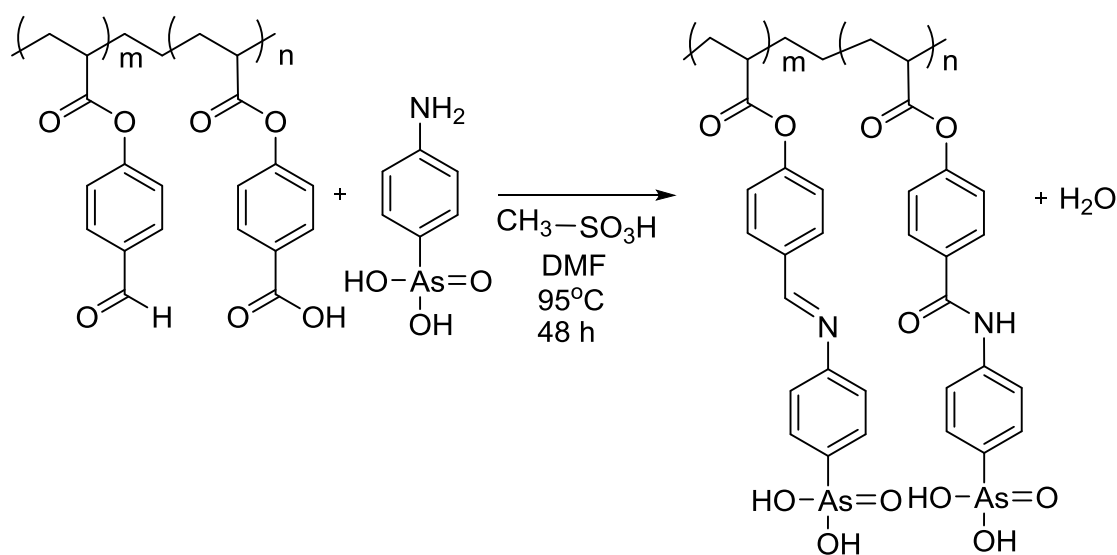
Para la precipitación del polímero, la mezcla de reacción se adicionó en agua destilada con agitación, para así mismo retirar la DMF. El polímero fue obtenido en forma de un sólido blanco. El polímero poli(*p*-AFF) fue secado a 40 °C en una estufa de vacío y al finalizar el secado el polímero presentó un color amarillo. El peso obtenido final del poli(*p*-AFF) fue de 0.95 g.

Rendimiento: 95%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm); 10.65 (s, 1H, COOH), 10 a 9.5 (s, 1H, CHO), 6.5-8.5 (m, 6H, aromático), 1-3 (m, 6H, alcano). **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3456 ( $\nu$ O-Hácido carboxílico), 2934 ( $\nu$ C-Haromático), 2735 ( $\nu$ C-Hmetileno), 1756 ( $\nu$ C=Oácido carboxílico), 1700 ( $\nu$ C=Oéster), 1676 ( $\nu$ C=Oaldehído) y 1596 ( $\nu$ C=Caromático). Análisis elemental C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (teórico) experimental: %C (66.30) 66.01; %H (4.45) 4.42.

### II.5 Síntesis del poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) por modificación química del poli(*p*-AFF) con el ácido *p*-arsanílico

En un matraz de dos bocas provisto de un agitador magnético y un refrigerante se agregó 0.5 g del polímero poli(*p*-AFF) seco y pulverizado. Se solubilizó agregándole lentamente 15 mL de DMF, posteriormente se calentó a 95 °C y se evacuó para retirar el aire presente; la solución adquirió un color amarillo fuerte.

Después, se añadió como catalizador 1 mL (15.4 mmol) del ácido metanosulfónico con una jeringa, posteriormente se agregó 1.5 g (mmol) del ácido *p*-arsanílico solubilizado previamente con 5 mL de DMF caliente e igualmente se inyectó con una jeringa. La reacción se mantuvo 48 horas a reflujo; ya transcurrido el tiempo de reacción la solución cambió a color café. El Esquema 3 muestra la síntesis del polielectrolito ácido poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) mediante la modificación química del poli(*p*-AFF).



**Esquema 3.** Síntesis del polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico).

Para purificar el polímero primero, con un sistema de destilación se retiró la mayor cantidad de DMF. Después lentamente se añadió el resto de la solución del polielectrolito en 50 mL de acetona para precipitarlo. Para retirar la materia prima (ácido *p*-arsanílico) y la DMF se hicieron extracciones en 50 mL de acetona (5

veces) y agitación constante. Finalmente después de purificar el polielectrolito se secó a 50 °C y vacío por 1.5 horas obteniendo 0.72 g.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3441 ( $\nu\text{O-H}_{\text{AsO}(\text{OH})_2}$ ), 2934 ( $\nu\text{C-H}_{\text{aromático}}$ ), 1690 ( $\nu\text{C=O}_{\text{éster}}$ ), 1640 ( $\nu\text{C=O}_{\text{amida I}}$ ), 1617 ( $\nu\text{C=N}_{\text{imina}}$ ), 1600 ( $\nu\text{C=C}_{\text{aromático}}$ ), 1515 ( $\delta\text{N-H}_{\text{amida II}}$ ) y 1200 ( $\nu\text{C-N}_{\text{amida III}}$ ).

## ***II.6 Síntesis de nanopartículas de Au y Ag***

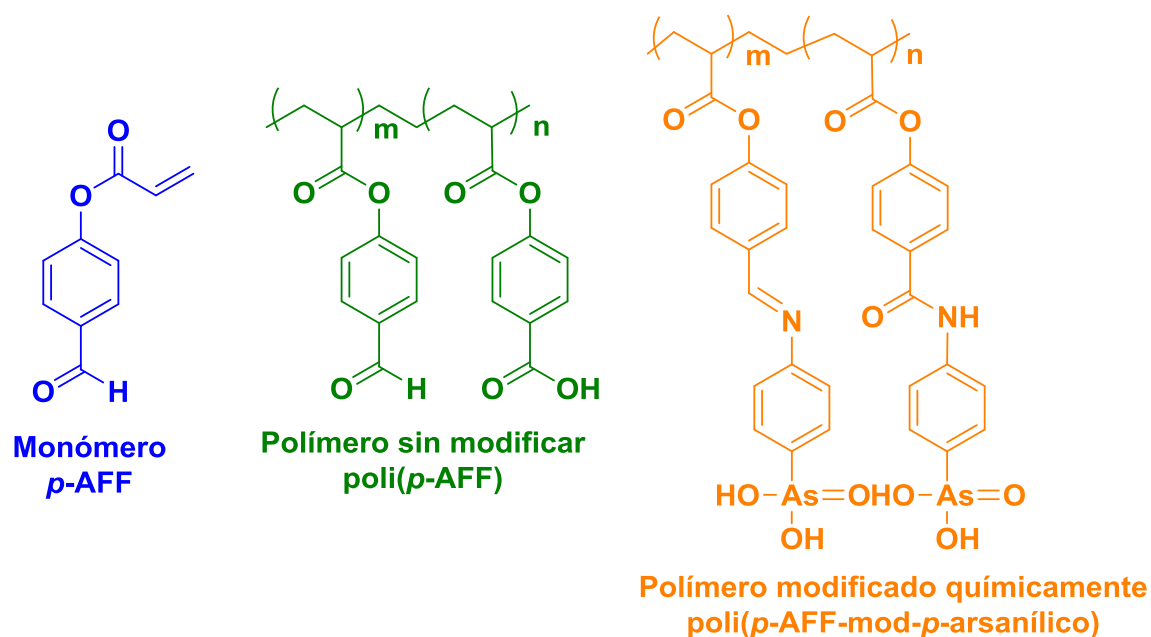
La síntesis de nanopartículas de Au y Ag se realizó mediante el método coloidal utilizando el polielectrolito ácido poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) como agente reductor y estabilizador. El procedimiento fue el siguiente: se prepararon soluciones acuosas con una concentración  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{AgNO}_3$ . Por otro lado se preparó una solución del polielectrolito ácido disolviendo 10 mg del poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en 10 mL de  $\text{NaOH } 1 \times 10^{-2}$  M.

Posteriormente, la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fue adicionada a la solución del polielectrolito en tres diferentes relaciones en volumen con la finalidad de estudiar cómo influye la variación de la concentración de los componentes en la formación y estabilización de las nanopartículas. Las relaciones de volumen fueron 1:1, 1:2 y 2:1. Todas las soluciones de las mezclas se agitaron por unos segundos y se mantuvieron protegidas de la luz.

En el caso de la formación de AgNPs sólo se preparó la solución coloidal utilizando la relación de volumen 1:1.

## Capítulo III. Resultados y discusión

En este trabajo los resultados serán abordados de acuerdo al orden establecido en el desarrollo experimental. Las estructuras de los compuestos sintetizados (Figura 21) fueron confirmadas mediante las técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y espectroscopia de absorción IR.



**Figura 21.** Productos sintetizados: monómero *p*-AFF, polímero poli(*p*-AFF) y polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico).

### III.1 Caracterización del monómero *p*-AFF

#### III.1.1 Propiedades físicas

El monómero *p*-AFF es un compuesto líquido viscoso color beige y es miscible en algunos disolventes como diclorometano, cloroformo, THF y acetona, mientras que la materia prima que se utiliza en la síntesis del *p*-AFF es un sólido blanco cristalino, soluble en THF y diclorometano. El peso molecular del *p*-AFF es de 176 g/mol y fue obtenido con un rendimiento del 60 %.

### III.1.2 Espectro de IR del *p*-AFF

Para la caracterización del monómero *p*-AFF se obtuvo el espectro de infrarrojo que se muestra en la Figura 22. Las principales bandas de absorción que demuestran la obtención del monómero son: la banda de absorción en  $1743\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración de elongación  $\nu\text{C=O}$  del grupo éster, la presencia de la banda de absorción en  $1698\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de elongación del enlace  $\nu\text{C=O}$  del grupo aldehído. Además las bandas características de elongación de los enlaces  $\nu\text{C=C}$  del grupo vinilo en  $1632\text{ cm}^{-1}$  y del anillo aromático en  $1589\text{ cm}^{-1}$ . En  $1136$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas debidas a la vibración de elongación simétrica y asimétrica C-O-C del grupo éster. Por último la banda localizada alrededor de  $980\text{ cm}^{-1}$ , corresponden al modo de vibración de flexión  $\delta\text{C-H}$  fuera del plano del grupo vinilo. Otra evidencia de la obtención del monómero *p*-AFF es la ausencia de la banda asociada al modo de vibración de elongación  $\nu\text{O-H}$  del grupo alcohol de la materia prima.

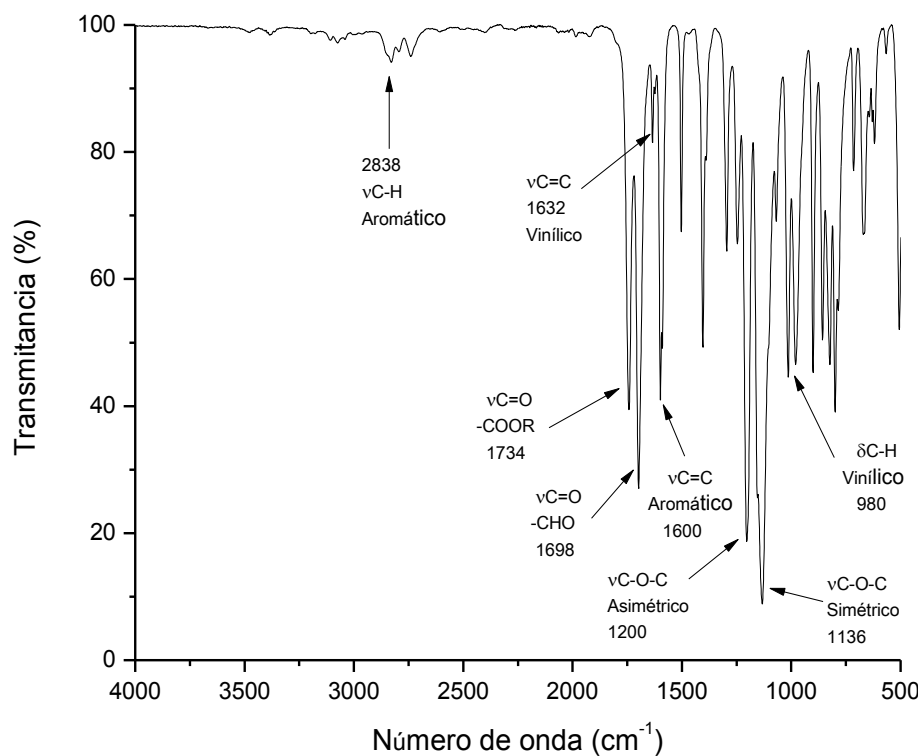
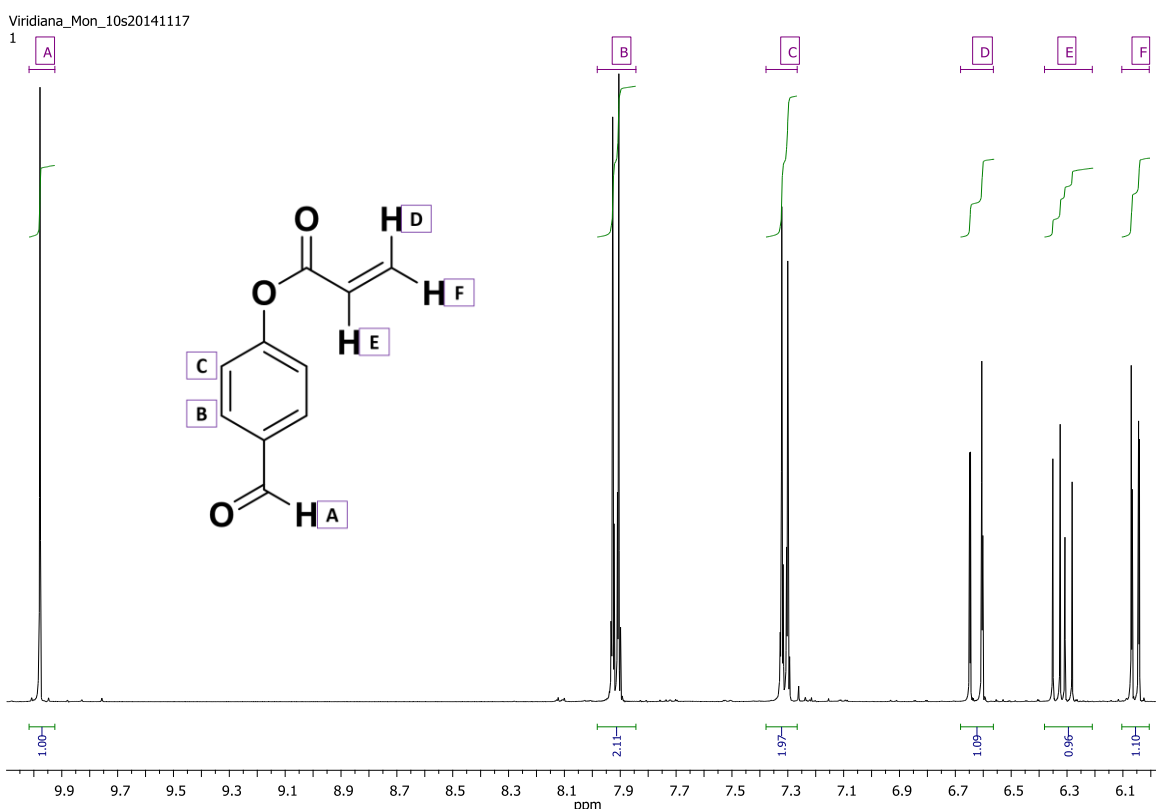


Figura 22. Espectro de IR del *p*-AFF



### III.1.3 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del *p*-AFF

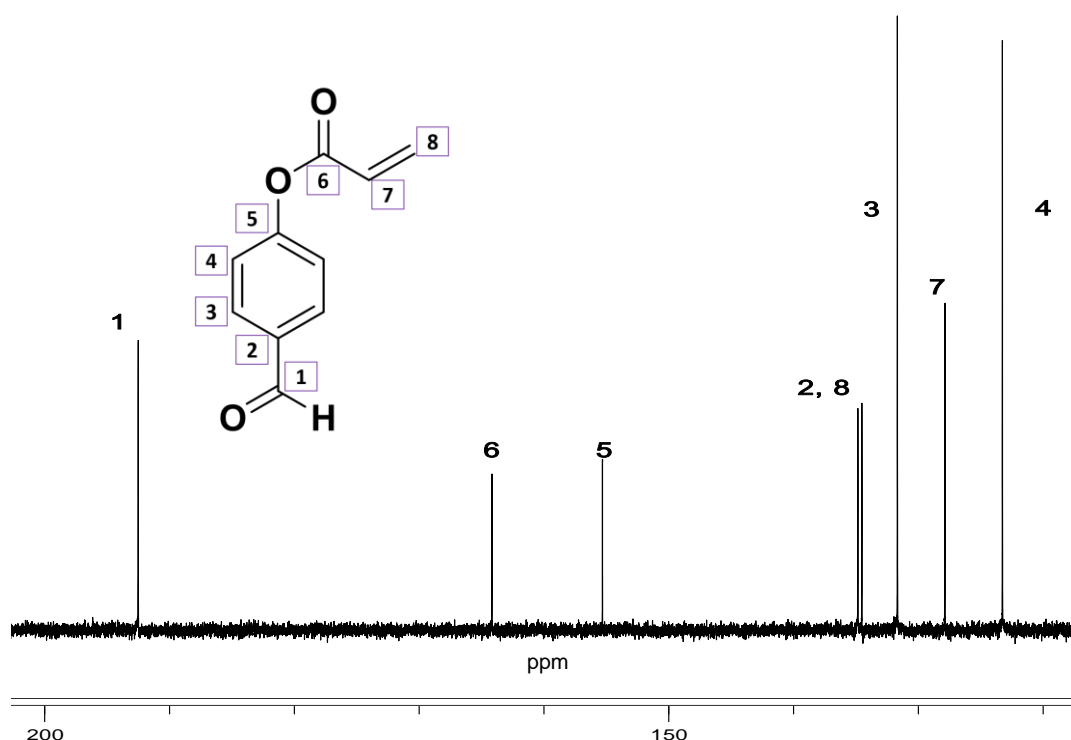
La Figura 23 muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del monómero en el rango de 6 a 10 ppm. El espectro presenta 6 señales que en total integran para 8 protones. Una evidencia importante de la obtención del *p*-AFF por RMN  $^1\text{H}$  es la señal correspondiente al protón del grupo aldehído  $-\text{CHO}$ , que se encuentra a campos bajos en 9.98 ppm, en forma de señal simple, que integra para un protón. En el intervalo de 8 a 7.2 ppm se encuentran dos señales en forma de señales dobles debidas a los dos tipos de protones aromáticos que posee la molécula. Otra evidencia de la formación del monómero *p*-AFF, son las tres señales debidas a los tres protones del grupo vinílico; en 6.62 ppm se encuentra una señal doble de dobles asignada al protón *trans* respecto a  $\text{H}_E$ , en 6.32 ppm se encuentra una señal múltiple asignada al protón del metino  $\text{H}_E$  y por último a 6.05 ppm se encuentra una señal doble de dobles asignada al protón *cis* con respecto a  $\text{H}_E$ .



**Figura 23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del *p*-AFF en  $\text{CDCl}_3$ .

### III.1.4 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ del *p*-AFF

La Figura 24 muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del *p*-AFF. En el espectro se pueden observar 8 señales correspondientes a los 8 diferentes tipos de carbonos presentes en la molécula del monómero. La señal en 192.43 ppm fue asignada al carbono del grupo aldehído, la señal en 164.06 ppm corresponde al carbono del grupo carbonilo de éster, las señales en 155.20, 134.71, 131.53 y 123.11 ppm se asignaron a los cuatro tipos de carbonos aromáticos, por último las señales en 134.39 y 127.73 se asignaron a los dos carbonos del grupo vinílico terminal.



**Figura 24.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del *p*-AFF en  $\text{CDCl}_3$ .

### III.1.5 Análisis elemental del *p*-AFF

El estudio de análisis elemental muestra que los porcentajes de los elementos carbono e hidrógeno teóricos del *p*-AFF, coinciden con los obtenidos experimentalmente (sección II.3), reportando que el monómero *p*-AFF se obtiene con una pureza del 99.75%.

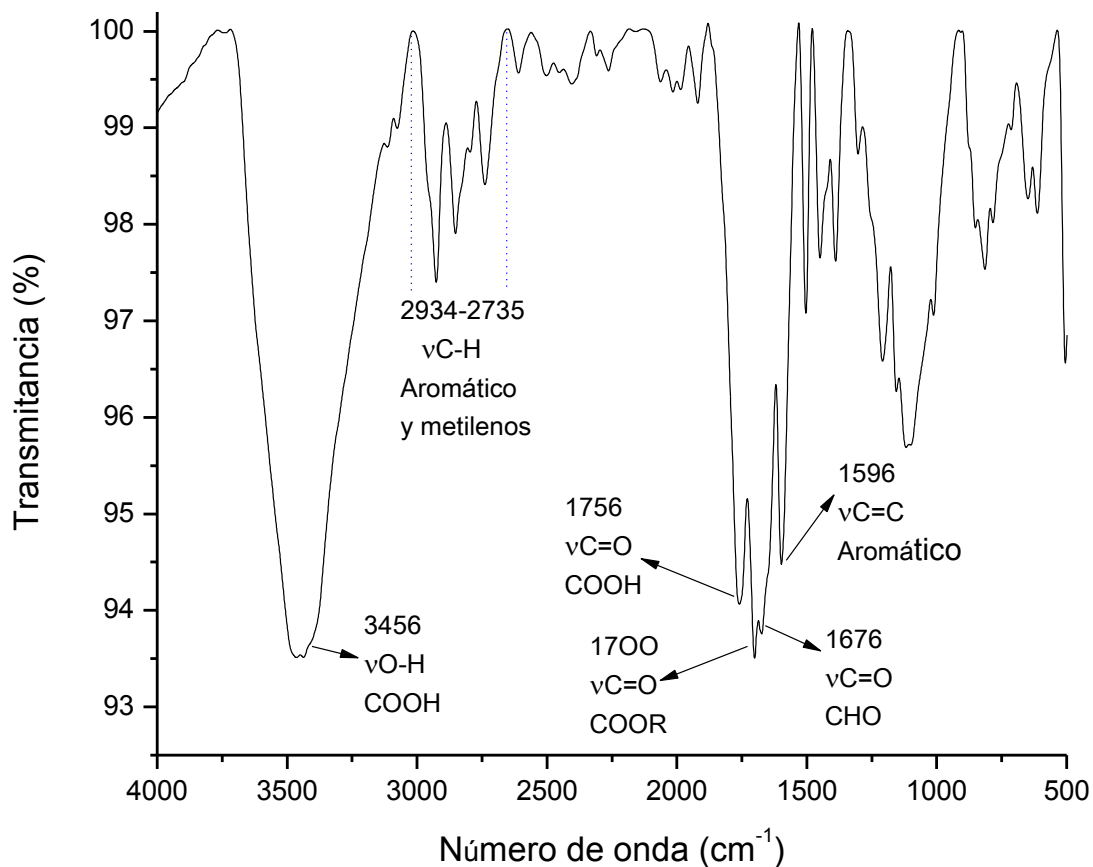
## **III.2 Caracterización del polímero poli(*p*-AFF)**

### *III.2.1 Propiedades físicas*

Una propiedad física que da indicio de la obtención del polímero poli(*p*-AFF) es su estado físico. El monómero precursor *p*-AFF es un líquido amarillo a temperatura ambiente mientras que el polímero poli(*p*-AFF) es un sólido de color amarillo. Además, otro cambio importante es que el monómero *p*-AFF es miscible con cloroformo y diclorometano, mientras que el poli(*p*-AFF), debido a su incremento en el peso molecular es soluble en solventes polares como la DMF y DMSO.

### *III.2.2 Espectro de IR del poli(*p*-AFF)*

Para la caracterización del poli(*p*-AFF) se obtuvo el espectro de infrarrojo que se muestra en la Figura 25. Las bandas características del poli(*p*-AFF) presentes en éste espectro son: La banda en  $3456\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento  $\nu\text{O-H}$  del ácido carboxílico, la banda en  $1756\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al estiramiento del enlace  $\nu\text{C=O}$  del ácido carboxílico y las bandas de absorción en  $1700$  y  $1676\text{ cm}^{-1}$ , corresponden al estiramiento del enlace  $\nu\text{C=O}$  del éster y del aldehído respectivamente. La presencia de las bandas debidas al grupo ácido carboxílico sugiere que durante la reacción de polimerización un cierto número de grupos aldehído fueron oxidados a ácido carboxílico. Las bandas de absorción debidas a la elongación de los enlaces  $\nu\text{C-H}$  y  $\nu\text{C=C}$  del anillo aromático se localizan en  $2934$  y  $1596\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Otra evidencia importante de la obtención del poli(*p*-AFF), es que la banda asociada a la elongación  $\nu\text{C=C}$  de los enlaces dobles terminales del monómero no está presente en el espectro del polímero, debido a que la reacción de polimerización se lleva a cabo por la ruptura homolítica del doble enlace y se forma una larga cadena saturada, cuya señal característica por FTIR se encuentra en  $2735\text{ cm}^{-1}$  asociada al modo de vibración de elongación  $\nu\text{C-H}$  de los metilenos saturados de la cadena polimérica.

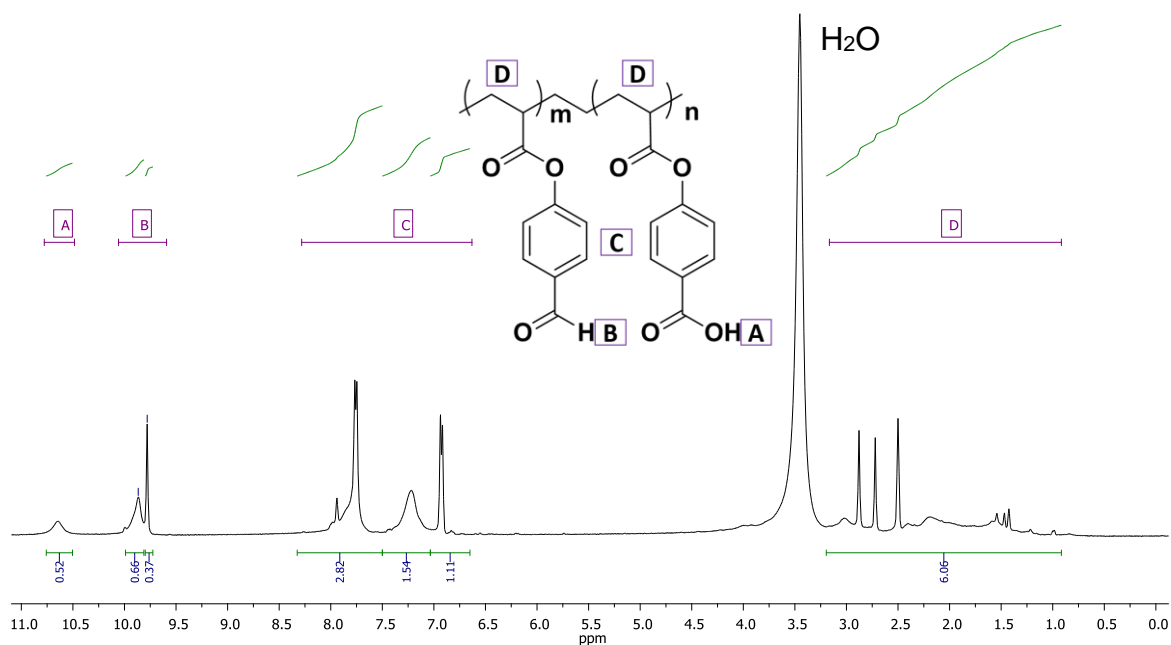


**Figura 25.** Espectro de IR del poli(*p*-AFF).

### III.2.3 Espectro de RMN <sup>1</sup>H del poli(*p*-AFF)

En la Figura 26 se muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H del polímero poli(*p*-AFF), en el que se puede observar señales anchas, lo cual es característico de un polímero. A campos bajos se observan tres señales en 10.55, 9.87 y 9.78 ppm, la primer señal en 10.55 ppm se asignó a la presencia de protones de grupos ácido carboxílico, que corrobora los resultados obtenidos por FTIR, debido a la reacción secundaria durante la polimerización, donde un número parcial de los grupos aldehído fueron oxidados. La integración de las señales asignadas a los protones de los grupos ácido carboxílico indican que aproximadamente el 33% de los grupos aldehído fueron oxidados. Las dos señales en 9.87 y 9.78 ppm pueden ser asignadas a dos tipos de protones de aldehído. Esto puede deberse a que algunos

de los protones del aldehído forman puentes de hidrógeno con el grupo ácido carboxílico y otros no. Los protones del grupo aldehído corresponden al 67% con respecto al grupo ácido. En el intervalo de 8.5 a 6.5 ppm se encuentra las señales debidas a los protones aromáticos que posee el copolímero. Las señales que corresponden a la cadena principal saturada del polímero se observan entre 3 y 1 ppm, notando de igual manera la ausencia de las señales de los protones vinílicos provenientes del monómero.



**Figura 26.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del poli(*p*-AFF) en  $\text{DMSO}d_6$ .

### III.2.4 Análisis elemental del poli(*p*-AFF)

Los resultados del análisis elemental del polímero poli(*p*-AAF) muestra que el porcentaje de los elementos en el polímero no es igual al porcentaje en el monómero *p*-AAF, contrario a lo que se esperaría para polímeros obtenidos vía radicales libres. El porcentaje de oxígeno en el polímero fue del 29.47% mientras que para el monómero fue de 27.95 %. Este resultado confirma que aproximadamente un 22% de grupos aldehído se oxidó a ácido carboxílico durante la polimerización, y por esta razón es mayor el contenido de oxígeno.

### **III.3. Caracterización del polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico)**

#### *III.3.1 Propiedades físicas*

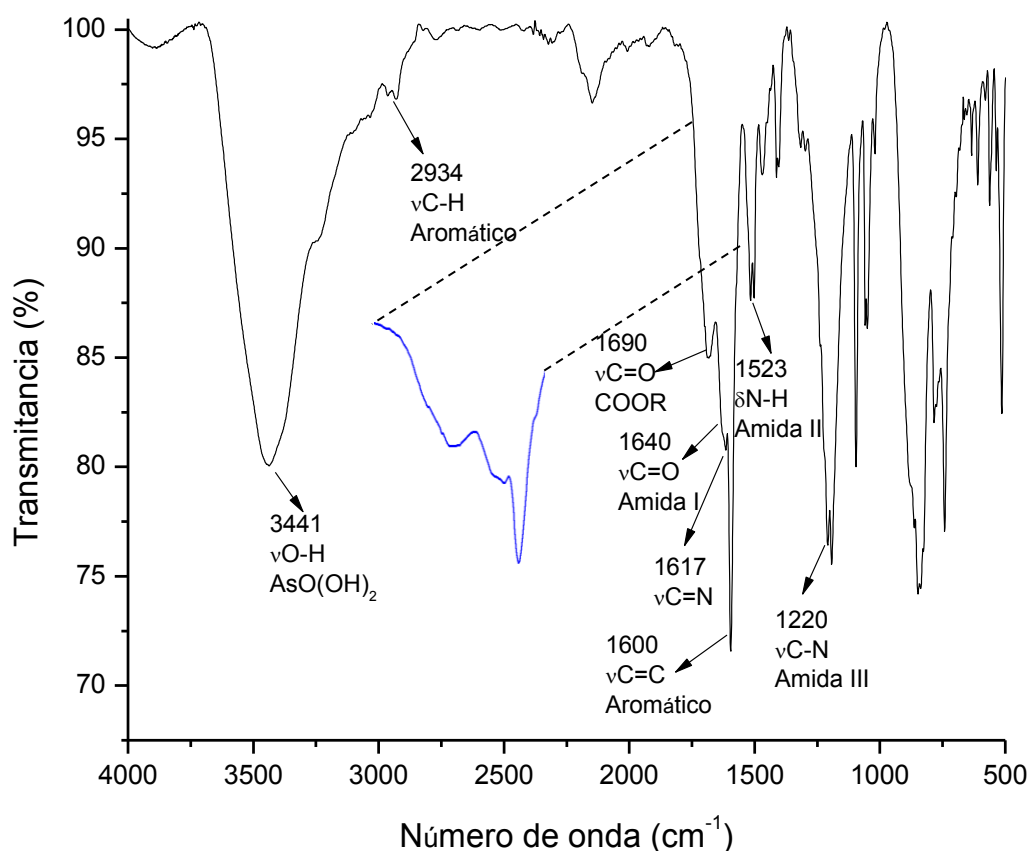
El polímero poli(*p*-AFF) es un sólido amarillo soluble en DMF y DMSO e insoluble en soluciones acuosas, mientras que el polímero modificado es un sólido café soluble parcialmente en DMF, DMSO y en soluciones acuosas de NaOH.

#### *III.3.2 Espectro de IR del poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico)*

La modificación química del poli(*p*-AFF) con el ácido *p*-arsanílico produce la formación del grupo imina y amida dentro de la estructura del polímero. Debido a la baja solubilidad del polielectrolito, la caracterización del poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) sólo se llevó a cabo por la técnica FT-IR y por ICP.

La Figura 27 muestra el espectro IR del polímero modificado. Una de las principales evidencias por FTIR de la obtención del polielectrolito es la banda de absorción en  $1617\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración de elongación del  $\nu\text{C}=\text{N}$  de la imina, así como la clara ausencia banda de absorción en  $1637\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo de vibración de elongación del  $\nu\text{C}=\text{O}$  proveniente del grupo aldehído. Las bandas que se conservan del polímero precursor son: la banda debida a la elongación de los enlaces  $\nu\text{C}-\text{H}$  del anillo aromático que se localiza en  $2934$ , la banda en  $1690\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al estiramiento del enlace  $\nu\text{C}=\text{O}$  del grupo éster y la banda en  $1600\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu\text{C}=\text{C}$  en el anillo aromático. Además se observa que la banda de absorción del grupo carbonilo del ácido carboxílico no se encuentra presente, lo cual se debe a que durante la modificación química el *p*-arsanílico no solo reacciona con los grupos aldehído, sino que también reacciona con los grupos ácidos caboxílico formando el grupo amida. Las bandas que dan evidencia de la formación de los grupos amida son: la banda en  $3441\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento  $\nu\text{O}-\text{H}$  del ácido arsónico, la banda en  $1640\text{ cm}^{-1}$  debida al modo de vibración de elongación  $\nu\text{C}=\text{O}$  del grupo amida (amida I), así como la banda en  $1523\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de

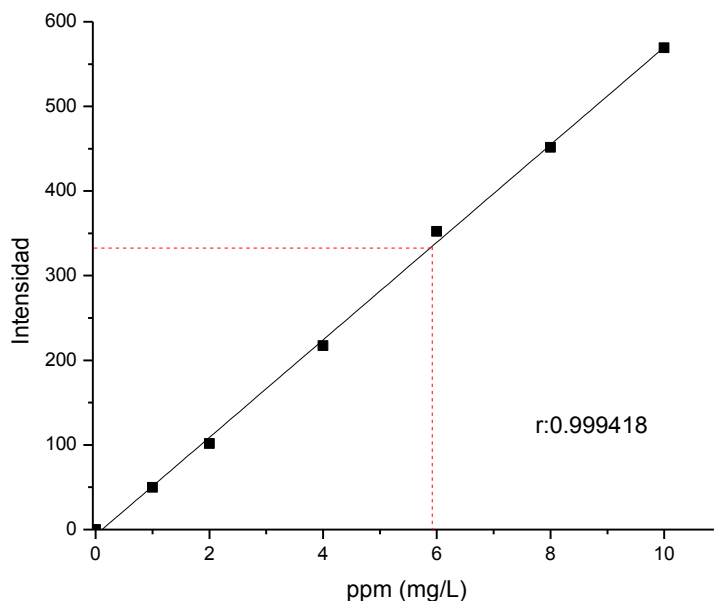
vibración de flexión  $\delta$ N-H (amida II) y la banda en  $1220\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración de elongación  $\nu$ C-N (amida III).



**Figura 27.** Espectro de IR del poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico).

### III.3.3 Determinación de As en el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) por ICP

El porcentaje de modificación del poli(*p*-AFF) se obtuvo determinando la cantidad de arsénico en el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) mediante la técnica de ICP. Primero se preparó una solución estándar de 10 ppm de As utilizando el ácido *p*-arsanílico; la cantidad pesada fue de 28.9 mg del ácido *p*-arsanílico y se diluyó con un litro de agua desionizada. A partir de esta solución se prepararon soluciones con concentraciones en el intervalo de 1 a 8 ppm, para la construcción de la curva de calibración, Figura 28.



**Figura 28.** Curva de calibración de As.

La solución del polielectrolito se preparó disolviendo 14.5 mg del poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en 0.5 L de una solución de NaOH  $1 \times 10^{-2}$  M. Después de obtener la curva de calibración se introdujo la solución del polielectrolito y el resultado obtenido fue de 5.9 ppm de As, con lo cual se determinó que de los 14.5 mg del polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico), 2.95 mg son de As y por lo tanto la modificación química del poli(*p*-AAF) puede considerarse casi total, es decir el ácido *p*-arsanílico reaccionó tanto en los grupos aldehído como en los grupos ácidos.

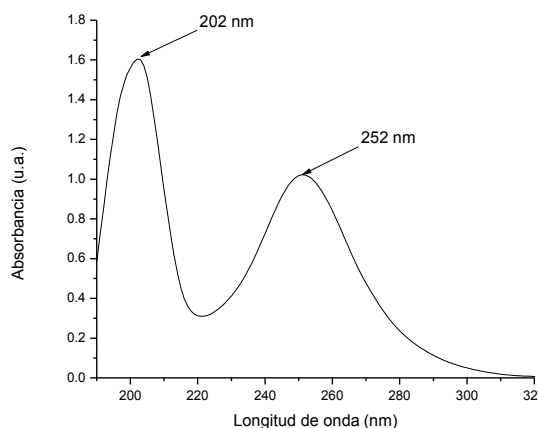
#### ***III.4 Evaluación del polip-AFF-mod-p-arsanílico como formador y estabilizador de nanopartículas de Au y Ag.***

La formación y estabilización de las nanopartículas de Au y Ag fueron monitoreadas por espectroscopia UV-Vis ya que las partículas de metales como Au y Ag de tamaño nanométrico exhiben absorción en la región visible del espectro electromagnético debido a la resonancia de plasmón superficial, la cual se origina de la oscilación colectiva de electrones.



### III.4.1 Formación y estabilización de nanopartículas de Au

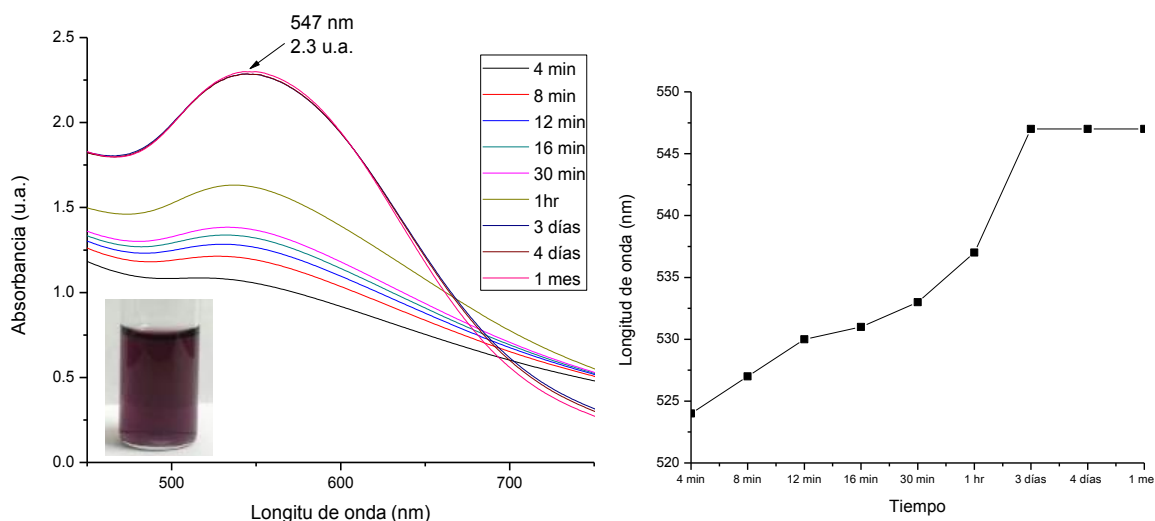
En la Figura 29 se muestra el espectro de UV-Vis de la solución del polielectrolito en el cual se observan dos bandas en 202 nm y 252 nm que pueden deberse a la transición  $\pi\pi^*$  del grupo imino y a las transiciones  $\pi\pi^*$  de los anillos aromáticos respectivamente.



**Figura 29.** Espectro de UV-Vis del polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico).

La Figura 30 muestra los espectros de absorción UV-Vis de la solución preparada con  $\text{HAuCl}_4$  y el polielectrolito utilizando una relación en volumen 1:1 y el cambio de longitud de onda de la banda SPR en función del tiempo de reacción. Es importante mencionar que al iniciar la reacción, cuando se mezcló la solución de  $\text{HAuCl}_4$  con la solución del polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico), la solución resultante cambió de color en los primeros segundos pasando de verde a gris oscuro, la Figura 31 muestra la evolución de color en los primeros 60 segundos de reacción. El espectro de UV de la solución al cuarto minuto de reacción presentó una banda de absorción en 524 nm la cual fue atribuida a la SPR de nanopartículas de Au, indicando que el proceso de reducción de  $\text{Au}^{3+}$  hasta  $\text{Au}^0$  inicia durante los primeros minutos de reacción. Durante la primera hora de reacción se observó un cambio de color en la solución desde gris oscuro hasta un morado tenue y dicho cambio fue acompañado de un desplazamiento de la banda de 524 nm para el espectro a los 4 minutos hasta 540 nm para el

espectro de una hora de reacción. Desde el inicio de la formación de las nanopartículas hasta tres días después, el desplazamiento de la banda hacia mayores longitudes de onda fue constante hasta llegar finalmente a 547 nm, al igual que la intensidad de la banda que alcanzó un valor máximo de 2.3 u. a. y a partir de ese tiempo la solución coloidal prácticamente ya no cambió permaneciendo constante varios meses después, indicando que las AuNPs se encuentran estables.

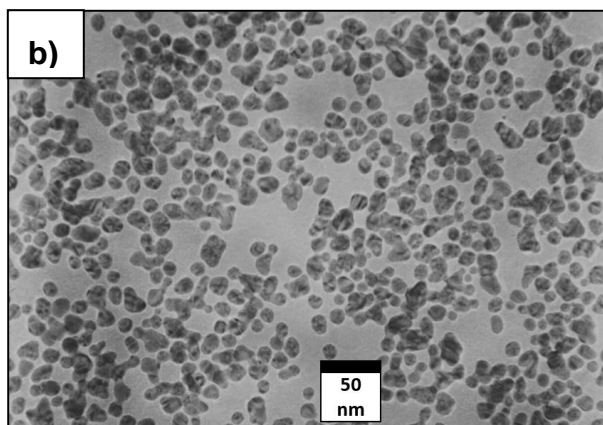
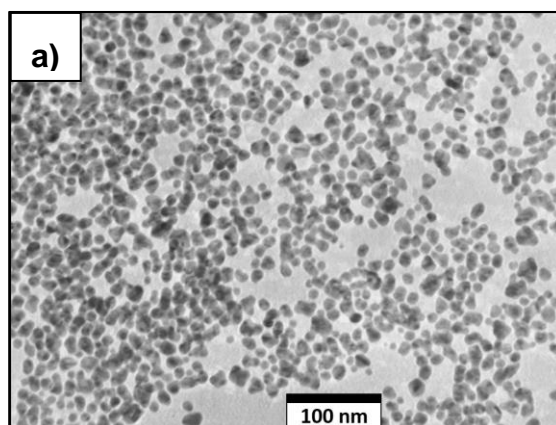


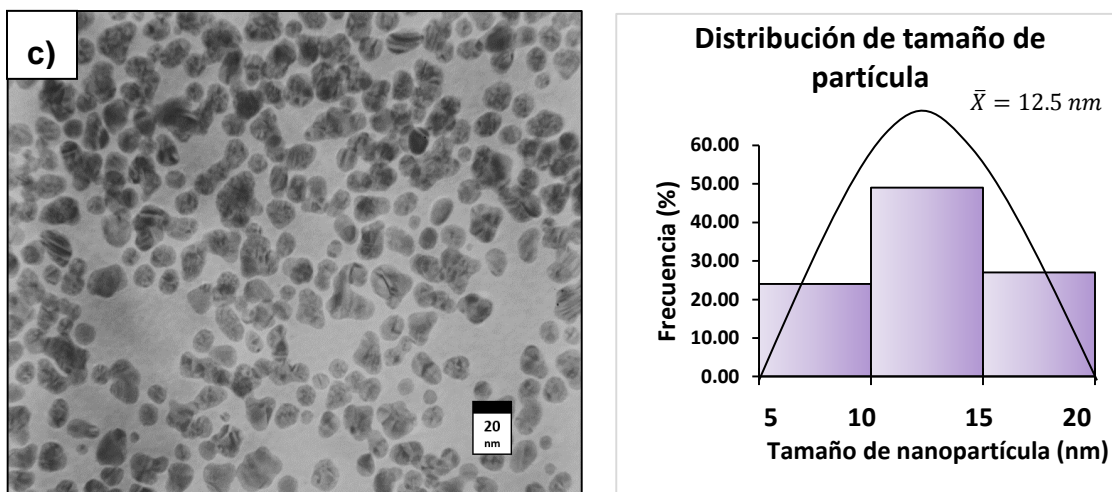
**Figura 30.** Evolución del espectro UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en relación 1:1 y el desplazamiento de la banda de SPR en función del tiempo.



**Figura 31.** Evolución del color de la solución de nanopartículas de Au durante los primeros 60 segundos de la reacción.

La Figura 32 muestra las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en medio acuoso usando una solución de Au:polielectrolito en relación 1:1, en la misma figura se presenta el histograma de tamaño de partícula obtenido del análisis de las imágenes de TEM mediante el programa ImageJ2 [52]. Las imágenes de TEM corresponden a las nanopartículas presentes en la solución con 20 días de reacción. El análisis de las imágenes revela que las nanopartículas tienen forma semiesférica con tamaños en el rango de 5-20 nm, con tamaño promedio de 12.5 nm. La Figura 32 (c) corresponde a una imagen con mayor amplificación donde se observa que las nanopartículas de Au sintetizadas con el polielectrolito se mantienen de forma individual sin formar aglomerados. Los resultados de UV-Vis y TEM demuestran que el polielectrolito tiene la capacidad de actuar como agente reductor y como agente estabilizante conduciendo a la formación de nanopartículas de Au con una estrecha polidispersidad en su tamaño.



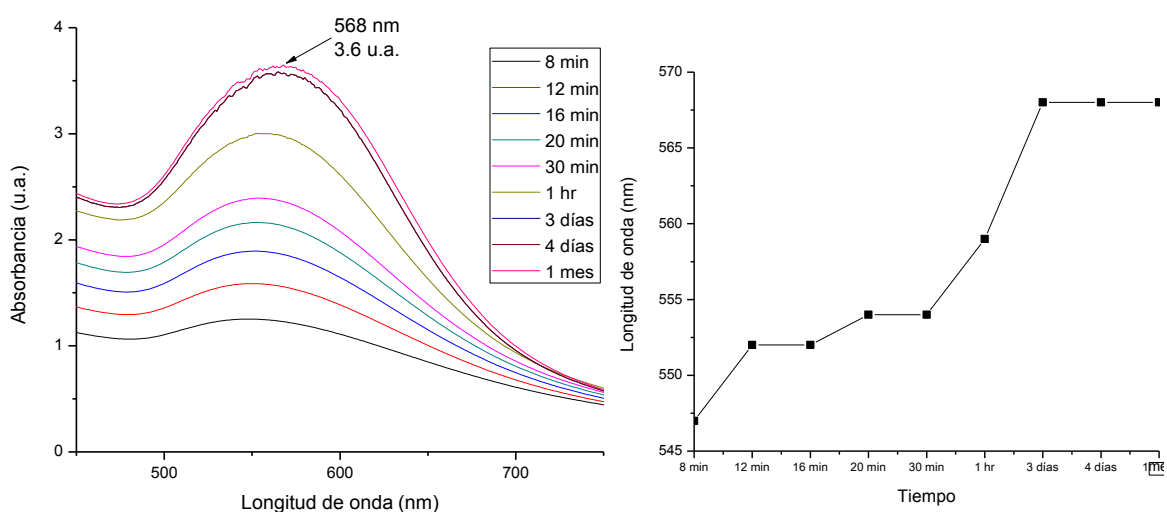


**Figura 32.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en la solución 1:1 e histograma de distribución de tamaño de partícula.

La Figura 33 muestra los espectros de absorción UV-Vis de la solución preparada con H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub> y el polielectrolito utilizando una relación en volumen 2:1 y el cambio de longitud de onda de la banda SPR en función del tiempo de reacción.

Al igual que el caso anterior, la solución resultante cambió de color en los primeros segundos pasando de verde a gris oscuro, mientras que el espectro de UV-Vis de la solución al octavo minuto de reacción presentó una banda de absorción en 547 nm atribuida a la SPR, indicando la formación de nanopartículas de Au. En la primera hora de reacción se observó un cambio de color en la solución de gris oscuro a un morado oscuro, para este tiempo de reacción, el espectro de UV-Vis presentó la banda de absorción de SPR en 559 nm. Con el transcurso del tiempo la intensidad de la banda de absorción fue aumentando y también se fue desplazando hacia mayores longitudes de onda. El desplazamiento de la banda alcanzó una longitud de onda de 568 nm a un tiempo de reacción de 1 día, mientras que la intensidad máxima la alcanzó a los tres días de reacción y a partir de ese tiempo la intensidad se mantuvo constante durante mes y medio, posteriormente se observó la formación de precipitado en la solución.

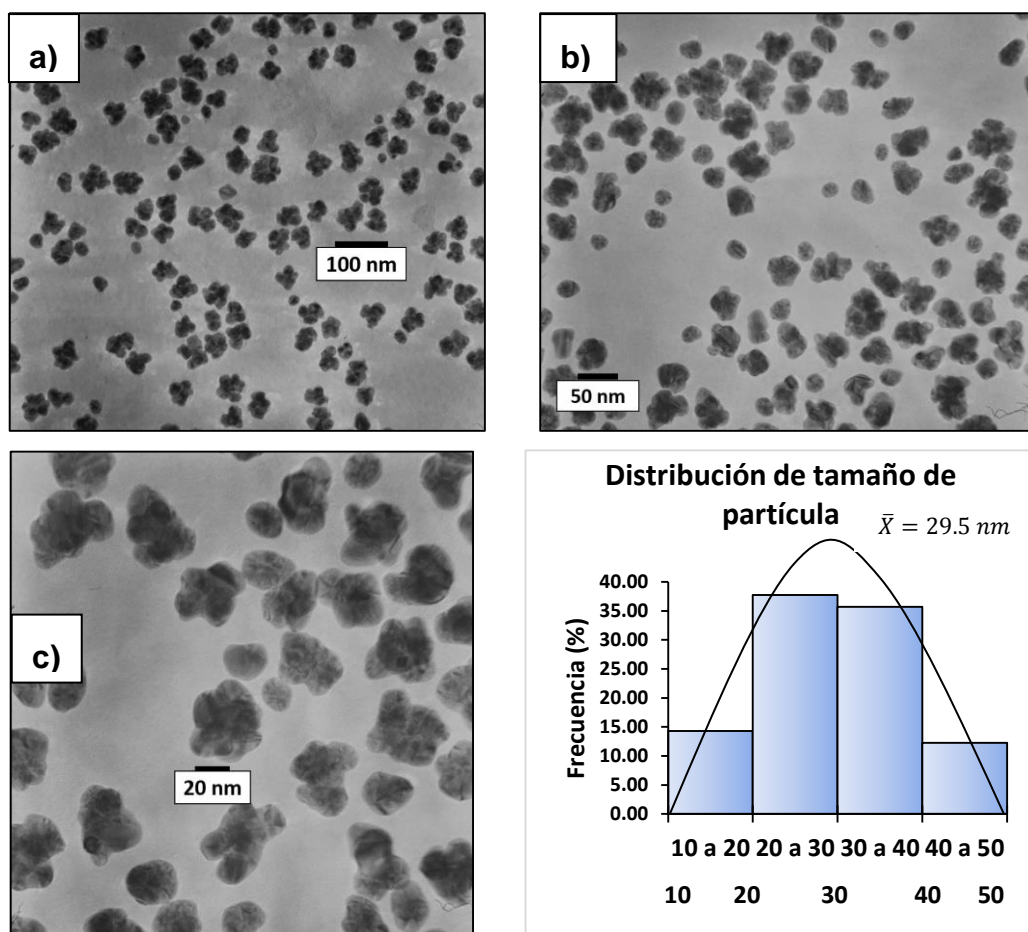
El desplazamiento máximo de absorción de la banda puede estar relacionado con la variación del tamaño promedio de las nanopartículas de Au. Suponemos que durante las primeras horas de reacción se forman partículas de tamaños pequeños pero a mayores tiempos de reacción van creciendo formando partículas más grandes que ocasionan la absorción de SPR a mayor longitud de onda. Por otro lado, el aumento de la intensidad de la banda se debe a que, a medida que transcurre el tiempo, el proceso de formación de nanopartículas continúa por la mayor concentración de oro y esto ocasiona un progresivo aumento en la densidad de nanopartículas formadas en la solución.



**Figura 33.** Evolución del espectro UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en relación 2:1 y el desplazamiento de la banda de SPR en función del tiempo.

La Figura 34 muestra las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en medio acuoso usando una solución H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>:polielectrolito en relación 2:1 y el histograma de tamaño de partícula. Las imágenes de TEM corresponden a las nanopartículas presentes en la solución con 20 días de reacción. En las imágenes se observan algunas nanopartículas individuales con tamaños en el rango de 10 a 20 nm y pequeños aglomerados de partículas con tamaños que van desde 20 hasta 50 nm, el tamaño

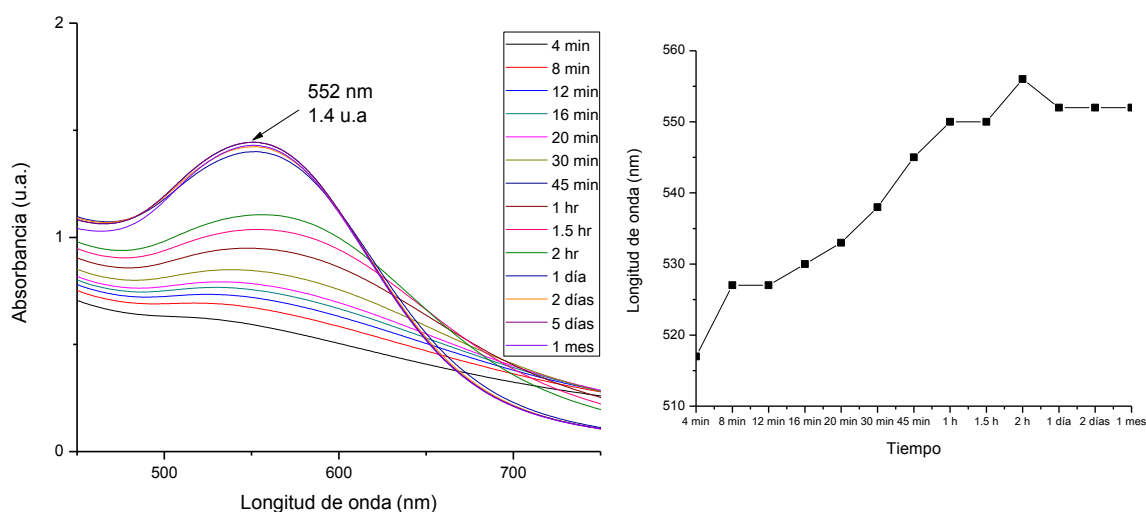
promedio que tienen los aglomerados es de 29.5 nm. En la Figura 34 (c) se puede observar una imagen con mayor número de ampliaciones donde se aprecia la aglomeración de las nanopartículas, por efecto de la mayor concentración de oro en la solución.



**Figura 34.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en la solución 2:1 e histograma de distribución de tamaño de partícula.

Por último, la Figura 35 muestra los espectros de absorción UV-Vis de la solución coloidal de nanopartículas de Au con el polielectrolito, preparada en una relación de volumen 1:2 y el cambio de longitud de onda de la banda SPR en función del tiempo de reacción.

Al igual que las soluciones anteriores al iniciar la reacción la solución resultante cambió en los primeros segundos pasando de verde a gris oscuro. El espectro de UV de la solución al cuarto minuto de reacción presentó una banda de absorción en 515 nm la cual fue atribuida a la SPR, indicando la formación de nanopartículas de Au. Durante la primera hora de reacción se observó un cambio de color en la solución de gris oscuro a morado. Dicho cambio fue acompañado de un desplazamiento de la banda desde 515 nm, en el espectro al cuarto minuto, hasta 545 nm para el espectro de una hora. El desplazamiento de la banda alcanzó una longitud de onda de 552 nm a un tiempo de reacción de 1 día, por otro lado, la intensidad de la banda aumentó progresivamente con el transcurso del tiempo y alcanzó su valor máximo al primer día y a partir de ese tiempo se mantuvo constante.



**Figura 35.** Evolución del espectro UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en relación 1:2 y el desplazamiento de la banda de SPR en función del tiempo.

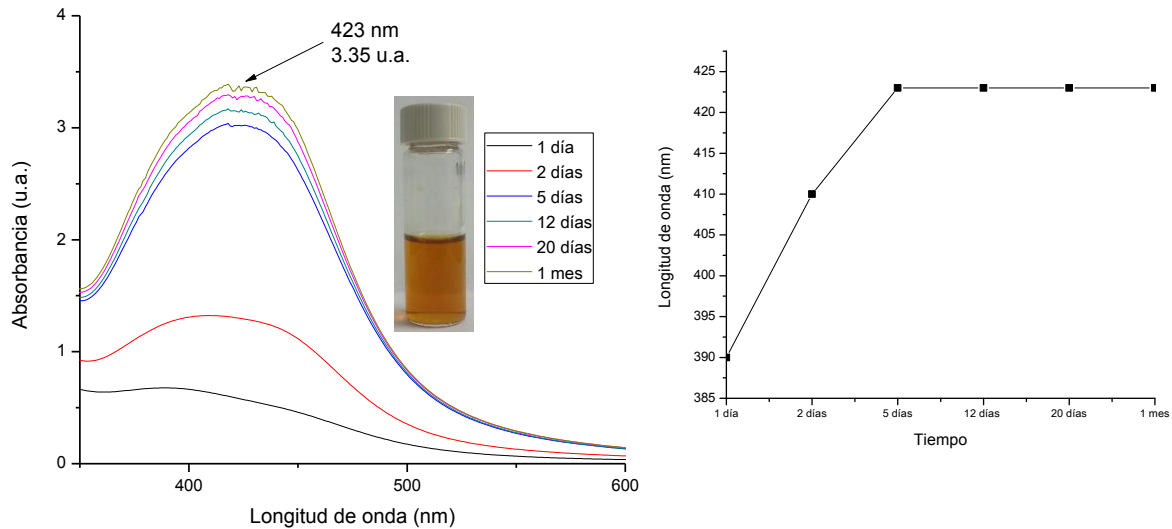
Para las nanopartículas obtenidas con la relación 1:2 no se tomaron imágenes de TEM debido a que la solución coloidal presentó un comportamiento semejante a la solución preparada en relación 1:1, es decir durante los primeros minutos de reacción ambas soluciones presentaron la banda de SRP de

nanopartículas de Au a longitudes de onda corta (a 524 nm para la solución 1:1 y 515 nm para la 1:2) y un posterior desplazamiento a mayores longitudes de onda con el transcurso del tiempo alcanzando los 547 nm y 552 nm para la solución 1:1 y 1:2, respectivamente. Lo anterior nos permite suponer que el tamaño de las nanopartículas de Au en las soluciones es muy parecido. De manera que solo se optó por tomar imágenes de TEM de las soluciones que al mantenerse estables presentaron el menor y el mayor valor de longitud de onda para la banda de SPR de nanopartículas de Au, y así poder analizar el efecto que tiene la variación de la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  y del polielectrolito.

#### *III.4.2 Formación y estabilización de nanopartículas de Ag*

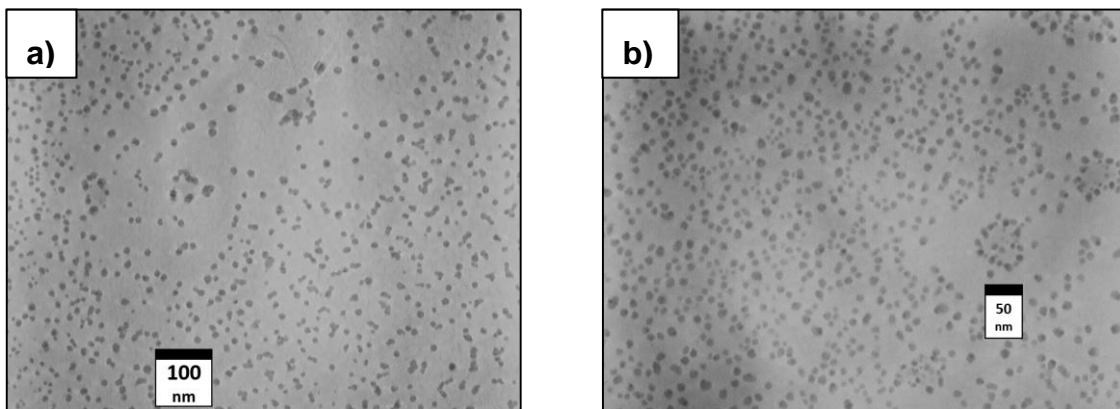
La Figura 36 muestra los espectros de absorción UV-Vis de la solución coloidal de nanopartículas de Ag con polielectrolito preparada con una relación de volumen 1:1 y el cambio de longitud de onda de la banda SPR en función del tiempo de reacción. Cabe mencionar que cuando se mezclaron las soluciones no hubo cambio de color, es decir la solución mantenía el color amarillo de la solución del polímero. El espectro de UV de la solución después de 8 horas de reacción presentó una banda de absorción en 390 nm atribuida a la SPR de nanopartículas de Ag, lo cual demuestra que el polielectrolito también es capaz de reducir a los iones  $\text{Ag}^+$  en la solución, para ese tiempo de reacción la solución tenía un color amarillo más oscuro. Después de 5 días la solución cambió de color amarillo fuerte a naranja, dicho cambio fue acompañado de un desplazamiento de la banda desde 390 nm hasta 423 nm. Por otro lado, la intensidad de la banda aumentó progresivamente con el transcurso del tiempo, alcanzando su valor máximo a los 12 días de reacción y a partir de ese tiempo la intensidad prácticamente ya no cambió dentro de las tres semanas siguientes.

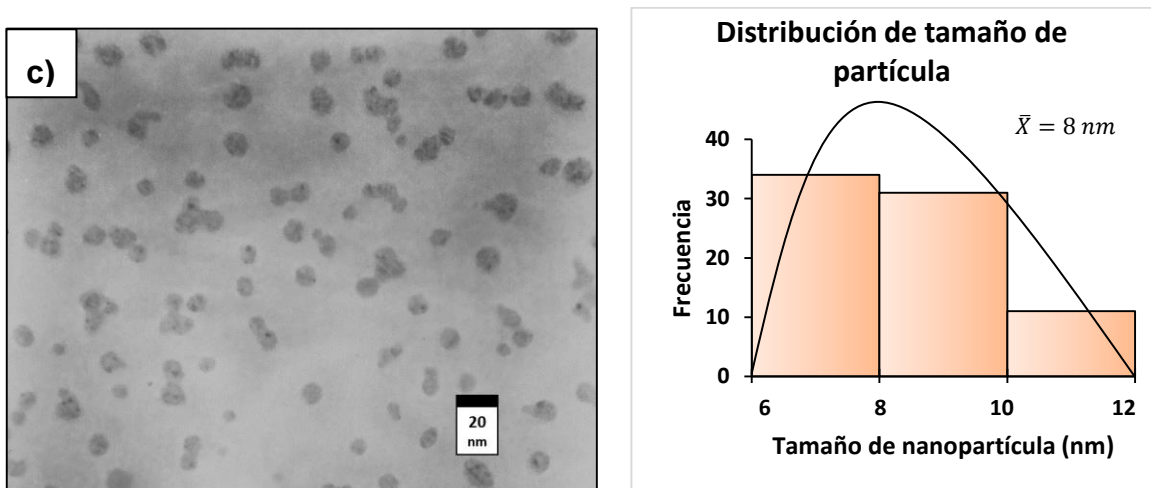




**Figura 36.** Evolución del espectro UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en relación 1:1 y el desplazamiento de la banda de SPR en función del tiempo.

La Figura 37 muestra las imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en medio acuoso usando una solución de Ag:polielectrolito en relación 1:1 y el histograma de tamaño de partícula. Las imágenes de TEM corresponden a las nanopartículas presentes en la solución con 15 días de reacción. El análisis de las imágenes revela que las nanopartículas presentan tamaños un intervalo de tamaño muy estrecho que va de 6 a 12 nm, con un tamaño promedio de 8 nm, además las nanopartículas presentan forma semiesférica.





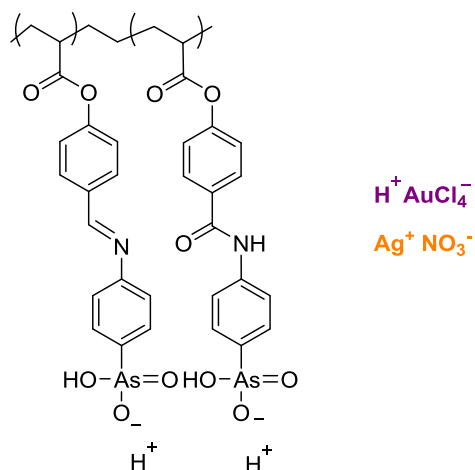
**Figura 37.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) en la solución 1:1 e histograma de distribución de tamaño de partícula.

Los resultados obtenidos con el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) pueden ser comparables con los reportados con el ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsénico) [22] ya que ambos polielectrolitos son capaces de reducir iones metálicos y de estabilizar nanopartículas en solución acuosa. En el caso del poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) se obtuvieron AuNPs en el rango de 5 a 20 nm con una longitud de onda máxima de 547 nm y AgNPs en el rango de 6 a 12 nm con un valor de la longitud de onda máxima en 423 nm, ambas soluciones son estables durante meses. Con el ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsénico) se obtuvieron AuNPs con tamaños que van de 10 nm a 70 nm presentando una longitud de onda de 557 nm y AgNPs con tamaños en el rango de 2 nm a 18 nm presentando dos valores de longitud de onda en 387 nm y 496 nm, estas soluciones al igual que las obtenidas con el poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) son estables durante varios meses, lo que las hace aplicables en diferentes áreas como la electrónica, la física y la biología.

Un mecanismo exacto de la reducción de los iones metálicos por éste polielectrolito todavía no se conoce, es muy difícil proponer un esquema de reacción y explicar paso a paso el proceso de reducción y estabilización de las nanopartículas.

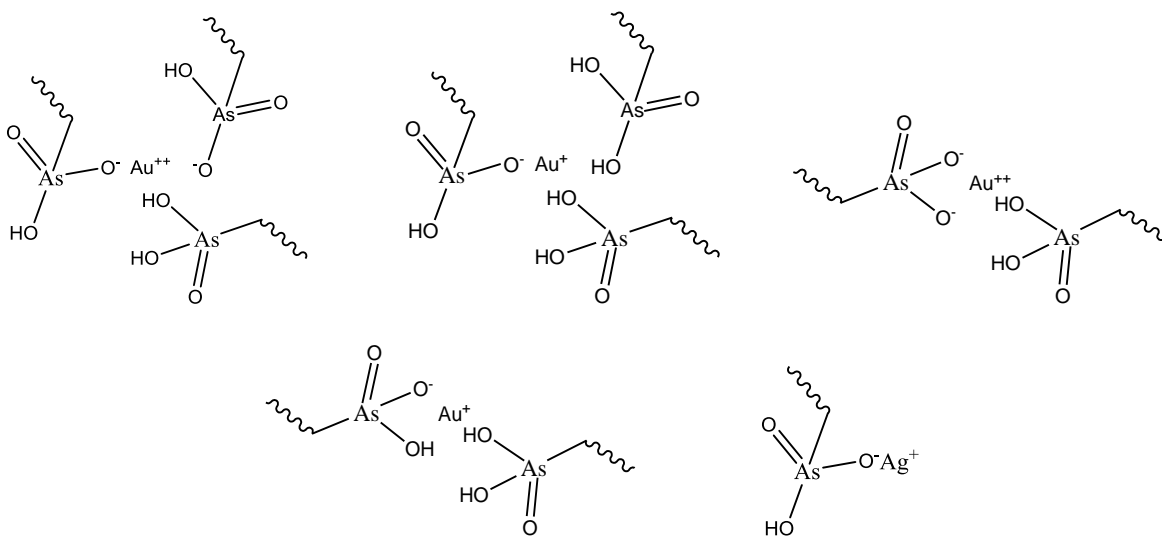
Un posible esquema que puede servir para comprender el proceso durante la formación de las partículas es:

- 1) Cuando el polielectrolito está en solución acuosa, la parte del ácido arsónico se disocia; y lo mismo ocurre con las sales metálicas, Figura 38.



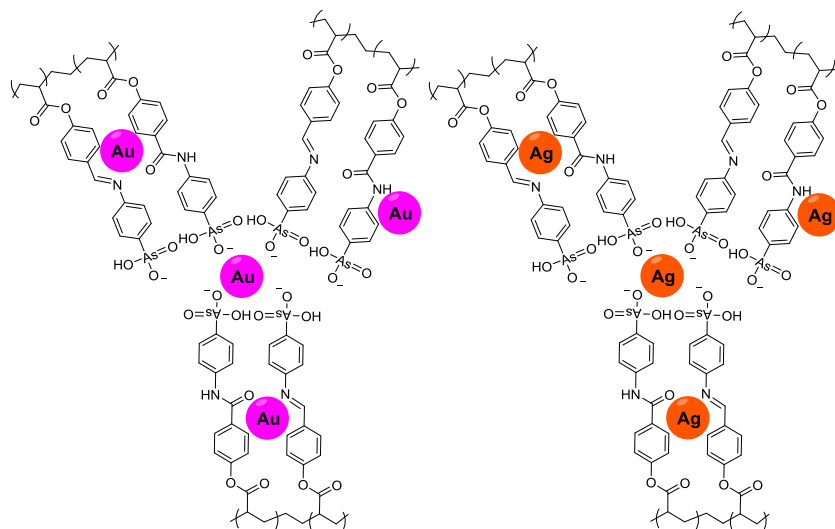
**Figura 38.** Disociación del polielectrolito y de las sales metálicas en solución acuosa.

- 2) Cuando mezclamos ambas soluciones, los protones de la parte ácida del polímero consiguen intercambiarse con los iones metálicos, estableciendo una interacción electrostática entre los iones de metal y el polímero. En el caso de los iones de oro, la interacción con el polímero es posible a través de uno, dos o tres unidades monoméricas, ya que cada unidad de monómero es bidentado (tiene dos protones para el intercambio). Como se observa en la Figura 39 los iones se coordinan de manera que se reducen de  $\text{Au}^{3+}$   $\text{Au}^{2+}$  hasta  $\text{Au}^0$ , no así para el caso de  $\text{Ag}^+$  que para reducirse en  $\text{Ag}^0$  solo necesita intercambiarse por un protón.



**Figura 39.** Coordinación de los iones de Au y Ag con el polielectrolito durante la reducción.

- 3) Finalmente, las nanopartículas de Au y Ag en su estado elemental permanecen estabilizados por las cadenas de polielectrolito a través de las interacciones entre la superficie de la partícula y los átomos de nitrógeno y oxígeno, Figura 40.



**Figura 40.** Estabilización de las nanopartículas de Au y Ag por las cadenas del polielectrolito.

## Conclusiones

- ✚ La modificación química del polímero poli(*p*-AAF) con el ácido *p*-arsanílico es una ruta sintética apropiada para obtener un nuevo polielectrolito con el grupo funcional ácido arsónico.
- ✚ El polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) tiene la capacidad de actuar como reductor de los iones Au<sup>3+</sup> y Ag<sup>+</sup>, y como estabilizador de las nanopartículas de Au y Ag en soluciones coloidales acuosas, evitando así el uso de agentes reductores tóxicos como el borohidruro de sodio y la hidracina, además de no utilizar disolventes orgánicos como la DMF.
- ✚ La formación y estabilización de las nanopartículas de Au depende de la concentración del polielectrolito, a mayor concentración del polímero se obtienen partículas individuales con tamaño entre 5 y 20 nm, mientras que a bajo concentración se forman aglomerados de nanopartículas con tamaños de hasta 50 nm.
- ✚ El polielectrolito poli(*p*-AFF-mod-*p*-arsanílico) presentó un mejor control en el tamaño y forma de las nanopartículas de Ag, debido a que se obtuvieron nanopartículas con un intervalo de tamaño de 6 a 12 nm y con forma cuasiesférica.

## Referencias

1. Wade L. C., J., *Química Orgánica*. Madrid: 5a Edición Pearson, 2004.
2. Montalvo, Isabel., *Síntesis y caracterización de nuevas macromoléculas con grupos funcionales ionógenos para la formación de nanopartículas de Au y Ag*, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. 2013, UAEH: Mineral de la Reforma, Hgo.
3. Alarcón, Arturo., *Síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas estabilizadas por un polímero iónico*, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. 2011, UAEH: Mineral de la Reforma, Hgo.
4. Jenkins A. D., Kratochvíl P., Stepto R. F. T., Suter U. W. *Glossary of basic terms in polymer science*. Pure & Appl. Chem, 1996, p. 2287-2311.
5. Bahadur P., *Principles of Polymer Science*., India: 2a Edition Alpha Science.
6. Fernández, I.J., *Polímeros en Solución y Aplicación de los Polímeros en la Industria Petrolera*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2003, p. 1-14.
7. Ambiente Plástico., *Clasificación de los termoplásticos*, Centro empresarial de plástico, 2003, p. 62.
8. Callister, William D. *Introducción a la ciencia de los materiales. Volumen 2*. Barcelona, España, Reverté, 2007.
9. Carrasquero, F. *Fundamentos de Polímeros*. Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química, Mérida, Venezuela, 2004.
10. Vincent Vela María C., Álvarez Blanco Silvia, Zaragoza Carbonell José L. *Ciencia y tecnología de polímeros*. España, Universidad Politécnica de Valencia, 2006.
11. Bertrán Rusca Joan, Núñez Delgado Javier. *Problemas de Química Física*. Delta, Madrid, España, 2007.
12. Floger Scott, H. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México, Prentice Hall, 2001.
13. Miguel Uribe Velasco., *Los Polímeros: Síntesis, caracterización, degradación y reología*. Instituto Politécnico Nacional, 1996.
14. Dobrynin, A.V. and M. Rubinstein, *Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces*. Progress in Polymer Science, 2005. 30(11): p. 1049-1118.
15. Hess, M., et al., *Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006)*. Pure and Applied Chemistry, 2006. 78(11): p. 2067-2074.

16. Dautzenberg, H., et al., *Polyelectrolytes: formation, characterization and application* Hanser: Munich, 1994.
17. Moad, G., et al., *Initiating free radical polymerization*. Macromolecular Symposia, 2002. 182(1): p. 65-80.
18. Schifani P., Barbero C., Salavagione H. J., Morales G. M., *Síntesis de nanopartículas metálicas soportadas sobre nanotubos de carbono solubles*, Asociación Argentina de Materiales, 2008.
19. Schmid, G., *Nanoparticles: from theory to application*. John Wiley & Sons. 2011.
20. Cao, G. and Wang Y., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. World Scientific, 2011.
21. García Serrano, J., et al., *Synthesis of novel ionic polymers containing arsonic acid group*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. 44(11): p. 1627-1634.
22. García-Serrano, J., et al., *One-step "green" synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles using ionic polymers*. Chemistry of Materials, 2008. 20(16): p. 5146-5153.
23. Giorgio, S., Chapon C., and Henry C.R., *Pd and Pd-Cu Bimetallic Particles Prepared by Decomposition of Organic Precursors on Clean MgO Microcrystals*. Langmuir, 1997. 13(8): p. 2279-2284.
24. Zhu, J.-J., et al., *Preparation of silver nanorods by electrochemical methods*. Materials Letters, 2001. 49(2): p. 91-95.
25. Yin, B., et al., *Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-vinylpyrrolidone)*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(34): p. 8898-8904.
26. Chang, C.-C., et al., *Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Octahedral Gold Nanocrystals with Five Different Size Ranges and Their Self-Assembled Structures*. Chemistry of Materials, 2008. 20(24): p. 7570-7574.
27. Shukla, S. and Seal S., *Cluster size effect observed for gold nanoparticles synthesized by sol-gel technique as studied by X-ray photoelectron spectroscopy*. Nanostructured Materials, 1999. 11(8): p. 1181-1193.
28. Gardea-Torresdey, J.L., et al., *Gold Nanoparticles Obtained by Bioprecipitation from Gold(III) Solutions*. Journal of Nanoparticle Research, 1999. 1(3): p. 397-404.
29. Sun, Y., et al., *Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence*. Nano Letters, 2003. 3(7): p. 955-960.
30. Faraday, M., *The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1857. 147: p. 145-181.

31. Turkevich, J., Stevenson P.C., and Hillier J., *The size and shape factor in colloidal systems*. A General Discussion of the Faraday Society, 1951. 11: p. 55.
32. Wang, H., et al., *Large scale synthesis and characterization of Ni nanoparticles by solution reduction method*. Bulletin of Materials Science, 2008. 31(1): p. 97-100.
33. Bönemann, H. and Ryan M. Richards, *Nanosopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2001: p. 2455-2480.
34. Marius, S., et al., *Enhanced antibacterial effect of silver nanoparticles obtained by electrochemical synthesis in poly (amide-hydroxyurethane) media*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2011. 22(4): p. 789-796.
35. Pal, A., Shah S., and Devi S., *Synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles in aqueous polymer solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. 302(1): p. 51-57.
36. Yang, J., Lee J.Y., and Too H.P., *Phase-transfer identification of core-shell structures in bimetallic nanoparticles*. Plasmonics, 2006. 1(1): p. 67-78.
37. Gurav, P., et al., *Stable colloidal copper nanoparticles for a nanofluid: Production and application*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. 441: p. 589-597.
38. Medina-Ramírez, I., González-García M., and Liu J.L., *Nanostructure characterization of polymer-stabilized gold nanoparticles and nanofilms derived from green synthesis*. Journal of Materials Science, 2009. 44(23): p. 6325-6332.
39. Mallick, K., Witcomb M., and Scurrall M., *Polymer-stabilized colloidal gold: a convenient method for the synthesis of nanoparticles by a UV-irradiation approach*. Applied Physics A, 2005. 80(2): p. 395-398.
40. Koetz, J. and S. Kosmella, *Polyelectrolytes and nanoparticles*. Springer, Alemania, 2007.
41. Roucoux, A., Schulz J., and Patin H., *Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?* Chemical Reviews, 2002. 102(10): p. 3757-3778.
42. Schmid, G., *Clusters and colloids: from theory to applications*. 2008: John Wiley & Sons.
43. Hövel, H., et al., *Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping*. Physical Review B, 1993. 48(24): p. 18178-18188.
44. Kreibig, U. and Vollmer M., *Optical properties of metal clusters*. 1995: Springer-Verlag.



45. Creighton, J.A. and Eadon D., *Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors*. Chemical Society Faraday Trans, 1991. 87: p. 3881.
46. Willets, K.A. and Van Duyne R.P., *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*. Annual Review of Physical Chemistry, 2007. 58(1): p. 267-297.
47. Li, Y., Q. Liu, and Shen W., *Morphology-dependent nanocatalysis: metal particles*. Dalton Transactions, 2011. 40(22): p. 5811-5826.
48. Durand, J., Teuma E., and Gómez M., *An Overview of Palladium Nanocatalysts: Surface and Molecular Reactivity*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008. 2008(23): p. 3577-3586.
49. Environmental Health Criteria 224, "*arsenic and arsenic compounds*" Second edition, World Health Organization Geneva, 2001, ISBN 92 4 157224 8 (NLM Classification: QV 294), ISSN 0250-863X
50. Askeland Donald R., *The science and Engineering of Materials*. International Thomson Editores, 1998.
51. Kalpakjian Serope, Schmid Steven R., Figueroa L.U., *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson education, 2002.
52. Rueden, C., Schindelin, J., Hiner, M., DeZonia, B., Kamentsky, L. & Eliceri, K. (2015). ImageJ2 [Software]. <http://imagej.net/>.