



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

***“SÍNTESIS DE POLIELECTROLITOS CON  
GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO Y SU  
APLICACIÓN EN DIFERENTES PROCESOS DE  
INTERCAMBIO IÓNICO”***

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

I.M. MARTÍN CALDERA VILLALOBOS

ASESORES

DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ

DR. JESÚS GARCÍA SERRANO

Mineral de la Reforma, Hgo. Junio del 2015



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

**M. en A. Julio César Leines Medécigo**  
 Director de Administración Escolar  
**PRESENTE**

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Martín Caldera Villalobos**, con número de cuenta 300942, quien presenta el trabajo de tesis titulado **"SÍNTESIS DE POLIELECTROLITOS CON GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO Y SU APLICACIÓN EN DIFERENTES PROCESOS DE INTERCAMBIO IÓNICO"**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

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

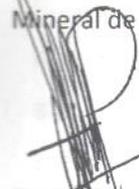
- PRESIDENTE: Dr. Juan Coreño Alonso
- SECRETARIO: Dr. Jesús García Serrano
- VOCAL: Dra. Ana María Herrera González
- SUPLENTE: Dra. Rosa Angeles Vázquez García



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

ATENTAMENTE

Amor, Orden y Progreso  
 Mineral de la Reforma, Hgo. a 15 de Junio del 2015.



**Dr. Orlando Ávila Pozos**  
 Director del ICBI



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo  
 Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.  
 Tel: (771)7172000 ext. 2230 , 2231



## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de 2 nuevos polielectrolitos con grupos ácido sulfónico en posición *orto*- y *para*-, obtenidos por modificación química del poli(4-acriloiloxibenzaldehído). También se reporta la síntesis de 4 nuevos macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico en la periferia en posición *orto*- y *para*-, los cuales contienen un anillo ciclotrifosfaceno como “core”. La estructura de los nuevos polielectrolitos y macroelectrolitos, así como de los compuestos precursores fue determinada mediante las técnicas espectroscópicas de FT-IR, Raman, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, RMN-<sup>31</sup>P e ICP. Las propiedades ópticas en solución de los polielectrolitos y macroelectrolitos fueron estudiadas mediante UV-Vis y fluorescencia. También se reporta el estudio de las propiedades térmicas mediante TGA y DSC. Los polielectrolitos y macroelectrolitos fueron aplicados en la síntesis de nanopartículas de Au, Ag y Pd por el método coloidal. Tanto los polielectrolitos como los macroelectrolitos mostraron ser buenos agentes reductores de los iones Au<sup>3+</sup> y Ag<sup>+</sup>. Sin embargo, el polielectrolito y los macroelectrolitos con el grupo ácido sulfónico en posición *orto*- mostraron ser mejores reductores. De acuerdo con las imágenes de TEM, ambos polielectrolitos permiten obtener nanopartículas con tamaño controlado de hasta 5 nm con una distribución de tamaño estrecha, mientras que los macroelectrolitos con grupo ácido sulfónico en posición *orto*- destacan por la formación de nanopartículas con forma de distintos poliedros, tales como decaedros, dodecaedros y prismas de base triangular y hexagonal. Tanto los polielectrolitos como los macroelectrolitos son buenos agentes estabilizantes, pues las nanopartículas sintetizadas se mantuvieron estables en la solución coloidal durante varios meses. Además, los polielectrolitos y macroelectrolitos sintetizados fueron empleados como materiales adsorbentes útiles en la remoción de colorantes textiles y iones metálicos. La adsorción de colorantes textiles fue estudiada en soluciones modelo de colorantes catiónicos y en agua residual conteniendo colorante cuba. Los resultados muestran que estos materiales poseen una capacidad de adsorción elevada, logrando porcentajes de remoción superiores al 97% en soluciones modelo. El estudio de remoción de colorante cuba mejoró de forma notable la calidad del

agua, obteniéndose efluentes incoloros al término del tratamiento. El tratamiento por adsorción produjo una disminución en los valores de color, conductividad, sólidos en suspensión y pH. También se estudió la remoción de colorantes cuba y naftol en agua residual mediante coagulación-floculación, logrando porcentajes de remoción de colorante del 90 %. Los polielectrolitos y macroelectrolitos también fueron efectivos en la adsorción de iones metálicos en agua residual. El tratamiento por adsorción obtuvo altos porcentajes de remoción de iones metálicos, mostrando mayor selectividad hacia  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . También se observó una disminución en el contenido de sólidos, así como en los valores de DQO y conductividad del agua. El estudio por FT-IR indicó que los colorantes catiónicos y los iones metálicos fueron quimisorbidos mediante intercambio iónico.

El presente trabajo fue realizado en los laboratorios de Polímeros y Nanoestructuras 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 del **Dr. Jesús García Serrano**, con apoyo financiero del proyecto CONACyT-CB2011 No. 168071.

Durante el periodo comprendido entre el 16 de junio y el 11 de julio del 2014, se realizó una estancia en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental, de la Facultad de Ingeniería de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, en la cual se desarrolló el proyecto “Adsorción de colorantes textiles sobre polímeros con grupos ionógenos”, bajo la dirección de la **Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid**.

## AGRADECIMIENTOS

Primero, agradezco infinitamente a la Dra. Ana María Herrera por darme la oportunidad de trabajar nuevamente bajo su dirección y por haber depositado una vez más su confianza en mí para el desarrollo de este proyecto. Por todas las valiosas enseñanzas que me ha dado a lo largo de este tiempo y en especial, por haberme guiado en el perfeccionamiento de mis propias habilidades y talentos. Por los consejos sabios que me ha dado y por acrecentar en mí el amor por el conocimiento, la disciplina y el saber.

Al Dr. Jesús García Serrano por haber contribuido enormemente a mi formación con sus conocimientos y por su brillante co-asesoría.

Agradezco también ampliamente a la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid (BUAP), por su enorme aportación en el desarrollo de este trabajo, por todos los conocimientos que compartió conmigo y por su invaluable apoyo y amistad brindados durante mi estancia en Puebla. A la maestra Ruth Flores Salazar por todas las facilidades brindadas durante mi estancia en la BUAP y por su trato siempre amable y amistoso hacia mí.

Agradezco también al comité revisor de este trabajo, de manera especial al Dr. Juan Coreño Alonso y la Dra. Susana Rojas Lima (UAEH-AAQ) por las valiosas observaciones a este trabajo.

A la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García por el apoyo técnico brindado para la medición de propiedades ópticas. También agradezco a la Dra. María Elena Páez Hernández (UAEH-AAQ) por las facilidades otorgadas en la determinación de plomo.

También quiero expresar mi sincero agradecimiento a todos los profesores que han contribuido a mi formación con sus conocimientos y enseñanzas durante esta etapa, de manera especial agradezco al M. C. Alberto Arenas Flores por su clase de materiales cerámicos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los recursos otorgados

para la realización de este proyecto a través de la beca de manutención CONACyT-301166 y del proyecto CONACyT-CB2011 No. 168071. También agradezco al fondo PIFI (solicitudes 24140 y 24144) por el apoyo financiero para la realización de la estancia de investigación en la BUAP.

A los compañeros que se han convertido en mis amigos: Alma, Carlos, Vianely y Abraham. Gracias por hacer de esta experiencia un recuerdo aún más memorable.

A mis padres Martín Caldera e Ilda Villalobos y a mi hermana Claudia, por ser un constante apoyo a lo largo de esta etapa.

Los resultados parciales de este trabajo fueron presentados en:

- V Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (V CNCIM), Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, “*Ciclotrifosfacenos con el grupo funcional ácido sulfónico capaces de formar y estabilizar nanopartículas de oro*”, **M. Caldera Villalobos**, J. García Serrano, A. A. Peláez Cid, A. M. Herrera González. Villahermosa, Tabasco. 3-7 Marzo, 2014. Memorias del Congreso, pag. 81.
- XXIII International Materials Research Congress 2014 (IMCR 2014), New Trends in Polymer Chemistry and Characterization Symposium. “*New polyelectrolytes with sulfonic acid moiety for the green synthesis of Au and Ag Nanoparticles*”. **M. Caldera-Villalobos**, J. García-Serrano, A. M. Herrera-González. Cancún, Mexico. August 17<sup>th</sup> to 21<sup>th</sup>, 2014. Memorias del congreso pag. 175.
- VI Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VI CNCIM), Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, “*Polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico útiles en la remoción de colorantes textiles*”, **M. Caldera Villalobos**, J. García Serrano, A. A. Peláez Cid, A. M. Herrera González. Ciudad Juárez, Chihuahua. Marzo 2-6, 2015. Memorias del Congreso pp. 51-52.
- VI Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VI CNCIM), Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, “*Síntesis y estabilización de nanopartículas de Au, Ag, Pd y Ru con polielectrolitos y macroelectrolitos portadores de grupos ácido sulfónico*”, **M. Caldera Villalobos**, J. García Serrano, A. M. Herrera González. Ciudad Juárez, Chihuahua. 2-6 Marzo, 2015. Memorias del Congreso pp. 33-34.
- XV Semana de Geología, Minería, Metalurgia y Materiales (XV SGMMMyM), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, “*Remoción de iones metálicos mediante adsorción y coagulación-floculación con polielectrolitos con grupos ácido sulfónico*”, **M. Caldera Villalobos**, Ana M. Herrera González, A. A. Peláez Cid, J. García Serrano. Mineral de la Reforma, Hidalgo. 27-30 Abril, 2015.
- XV Semana de Geología, Minería, Metalurgia y Materiales (XV SGMMMyM), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, “*Remoción de colorantes textiles con polielectrolitos con grupos ácido sulfónico*”, **M. Caldera Villalobos**, Ana M. Herrera González, A. A. Peláez Cid, J. García Serrano. Mineral de la Reforma, Hidalgo. 27-30 Abril, 2015.

# ÍNDICE

ÍNDICE DE COMPUESTOS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xviii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xxvi
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xxviii
ÍNDICE DE ANEXOS .....	xxix
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....	xxx
OBJETIVOS.....	xxxiii
<b>CAPÍTULO I. SÍNTESIS DE NUEVOS POLIELECTROLITOS Y MACROELECTROLITOS CON GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Definición de polímeros funcionales.....	1
1.2. Síntesis de polímeros multifuncionales.....	1
1.3. Definición de polímeros multifuncionales .....	4
1.4. Aplicaciones de los polímeros funcionales.....	4
1.5. Polielectrolitos .....	5
1.5.1. Aplicación de los polielectrolitos a las celdas de combustible .....	10
1.5.2. Aplicación de los polielectrolitos como surfactantes .....	11
1.5.3. Aplicación de los polielectrolitos al tratamiento de aguas contaminadas .....	12
1.5.4. Aplicación de los polielectrolitos como materiales absorbentes...	12
1.5.5. Aplicación de los polielectrolitos a la biomédica .....	13
1.6. Ciclotriorganofosfacenos.....	13
1.7. Desarrollo experimental .....	16
1.7.1. Equipo.....	16
1.7.2. Reactivos y disolventes .....	18

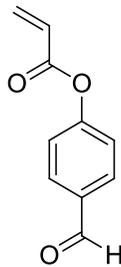
1.7.3.	Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido sulfónico .....	21
1.7.4.	Síntesis de macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico.....	25
1.7.5.	Pruebas de solubilidad.....	29
1.7.6.	Caracterización óptica en solución .....	29
1.8.	Resultados y discusión .....	32
1.8.1.	Caracterización estructural del <i>p</i> -ABz .....	32
1.8.2.	Caracterización estructural del poli( <i>p</i> -ABz).....	37
1.8.3.	Caracterización estructural del (poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS).....	42
1.8.4.	Caracterización estructural del (poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS).....	44
1.8.5.	Caracterización estructural H-4-FFCTP .....	47
1.8.6.	Caracterización estructural del BoASIM .....	51
1.8.7.	Caracterización estructural del ToASIM .....	52
1.8.8.	Caracterización estructural HoASIM .....	54
1.8.9.	Caracterización estructural del TpASIM .....	55
1.8.10.	Propiedades ópticas en solución .....	57
1.8.11.	Análisis térmico .....	62
1.9.	Conclusiones .....	66
<b>CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EMPLEANDO POLIELECTROLITOS Y MACROELECTROLITOS CON GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO .....</b>		<b>67</b>
2.1.	Nanociencia y nanotecnología .....	67
2.2.	Definición de nanomateriales y su clasificación.....	68
2.3.	Métodos de preparación de nanopartículas .....	69
2.4.	Método coloidal para la síntesis de nanoestructuras metálicas ....	70
2.4.1.	Polímeros estabilizadores en el método coloidal .....	72
2.5.	Mecanismos de formación de nanopartículas .....	78

2.6.	Interacciones entre partículas en el estado coloidal .....	81
2.7.	Propiedades y aplicaciones .....	83
2.8.	Desarrollo experimental .....	86
2.8.1.	Equipo.....	86
2.8.2.	Reactivos .....	86
2.8.3.	Preparación de nanopartículas metálicas .....	87
2.9.	Resultados.....	89
2.9.1.	Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido <i>o</i> -aminofenilsulfónico (poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS).....	89
2.9.2.	Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido <i>p</i> -aminofenilsulfónico (poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS).....	91
2.9.3.	Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el 2,4-bis-(4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi)-2,4,6-tetrakis(4-fomilfenoxi)ciclotrifosfaceno (BoASIM) .....	93
2.9.4.	Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el hexakis-(4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi)ciclotrifosfaceno (HoASIM).....	97
2.9.5.	Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el 2,2,4,6-tetrakis-(4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi)-4,6-bis-(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno (TpASIM) .....	101
2.9.6.	Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido <i>o</i> -aminofenilsulfónico (poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS).....	109
2.9.7.	Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido <i>p</i> -aminofenilsulfónico (poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS).....	111

2.9.8.	Formación de nanopartículas de Pd estabilizadas por el poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido <i>p</i> -aminofenilsulfónico (poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS).....	113
2.10.	Conclusiones .....	116
<b>CAPÍTULO III. REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES E IONES METÁLICOS EMPLEANDO LOS POLIELECTROLITOS Y MACROELECTROLITOS CON GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO .....</b>		
3.1.	Definición de aguas residuales .....	117
3.2.	Efluentes de la industria textil .....	119
3.2.1.	Sustancias colorantes .....	119
3.2.2.	Tecnologías para la remoción de colorantes .....	121
3.2.3.	Polímeros usados como materiales adsorbentes.....	122
3.2.4.	Polímeros usados en coagulación-floculación .....	125
3.3.	Efluentes de la industria minero-metalúrgica .....	127
3.3.1.	Precipitación química .....	129
3.3.2.	Intercambio iónico .....	129
3.3.3.	Adsorción .....	129
3.3.4.	Coagulación-floculación .....	131
3.3.5.	Filtración en membranas.....	132
3.4.	Desarrollo experimental .....	133
3.4.1.	Equipo.....	133
3.4.2.	Reactivos .....	133
3.4.3.	Curvas de calibración de colorantes.....	137
3.4.4.	Adsorción estática de colorantes.....	139
3.4.5.	Desorción de colorantes .....	140
3.4.6.	Construcción de isotermas de adsorción.....	141

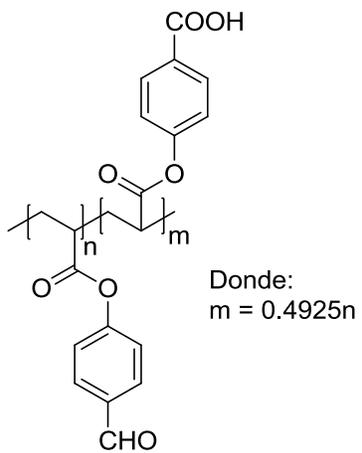
3.4.7.	Adsorción de colorantes en agua residual.....	143
3.4.8.	Remoción de colorantes textiles por coagulación-floculación ....	144
3.4.9.	Adsorción de iones metálicos en agua residual .....	146
3.5.	Resultados.....	147
3.5.1.	Análisis por SEM.....	147
3.5.2.	Adsorción estática de colorantes en soluciones sintéticas .....	148
3.5.3.	Análisis por FT-IR de la adsorción de azul de metileno .....	154
3.5.4.	Desorción de colorantes .....	158
3.5.5.	Isotermas de adsorción.....	160
3.5.6.	Adsorción estática de colorantes en agua residual textil .....	164
3.5.7.	Ensayos de coagulación-floculación de agua residual textil.....	166
3.5.8.	Adsorción estática de iones metálicos en agua residual.....	171
3.5.9.	Análisis por FT-IR de la adsorción de iones metálicos en agua residual.....	174
3.6.	Conclusiones .....	177
ANEXOS	.....	178
BIBLIOGRAFÍA	.....	181

## ÍNDICE DE COMPUESTOS



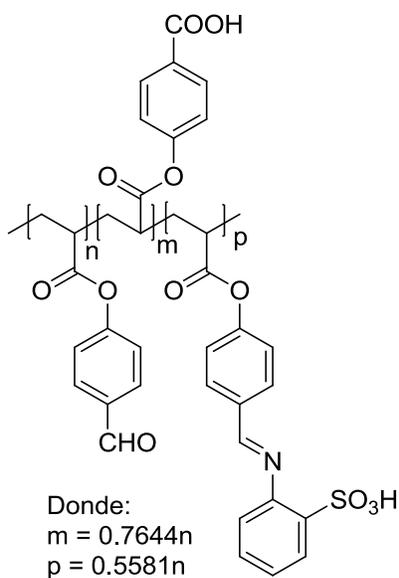
4-acriloiloxibenzaldehído (**p-ABz**)

176.17 g/mol



Poli(4-acriloiloxibenzaldehído) (**poli(p-ABz)**)

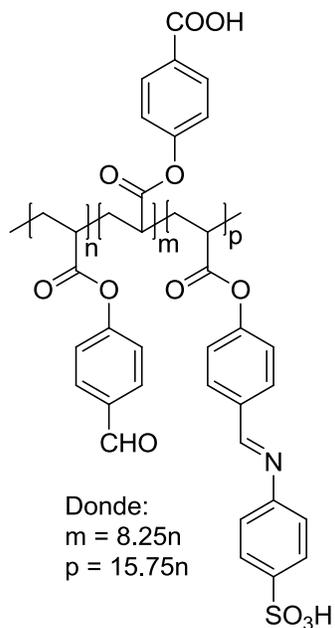
$M_w = 41216$  g/mol



Poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico

**(poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS)**

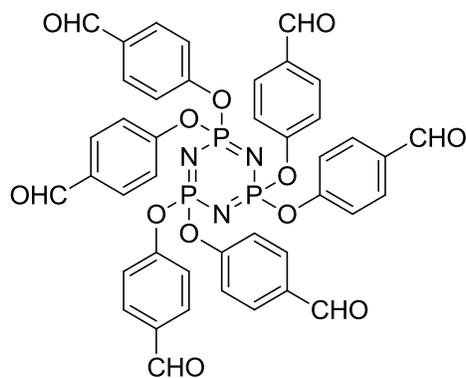
$$M_w = 49314 \text{ g/mol}$$



Poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico

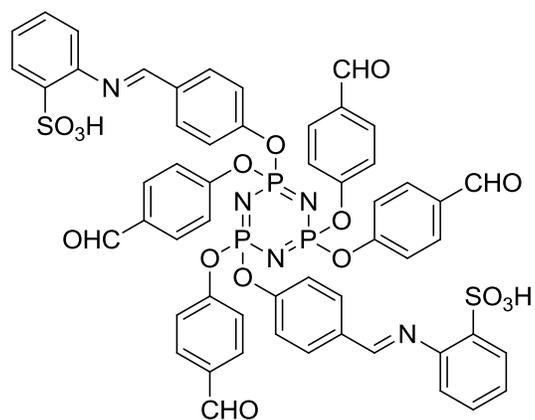
**(poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS)**

$$M_w = 76176 \text{ g/mol}$$



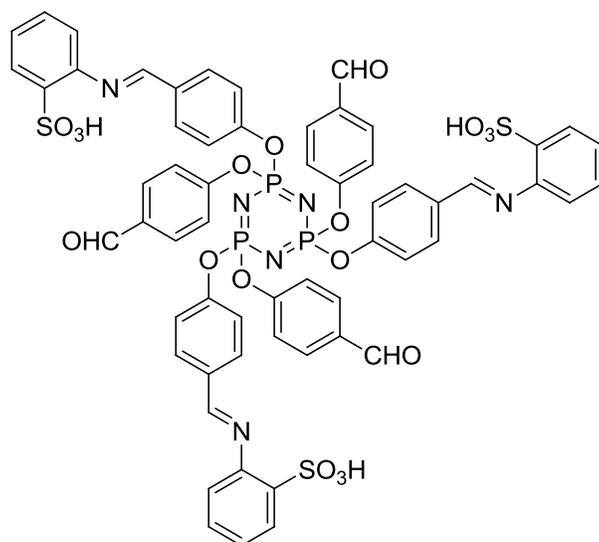
Hexakis[4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno (**H-4-FFCTP**)

861.62 g/mol



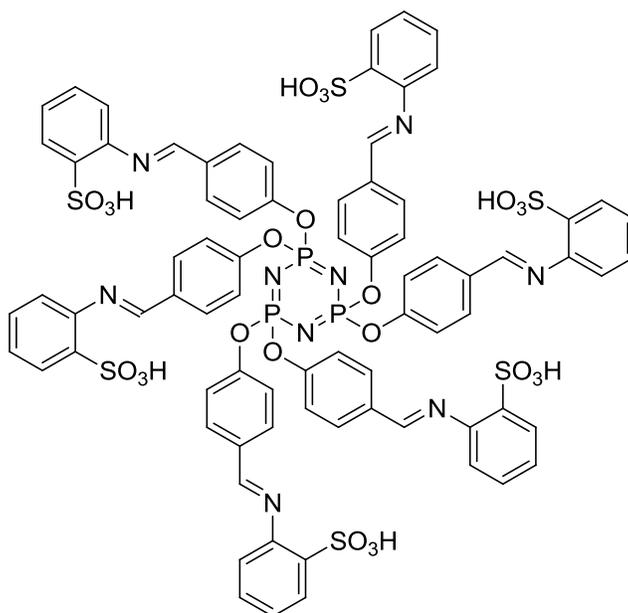
2,4-bis[4-((2-sulfofenil)imino)metil]fenoxi]-2,4,6,6-tetrakis[4-fomilfenoxi]  
ciclotrifosfaceno (**BoASIM**)

1171.97 g/mol



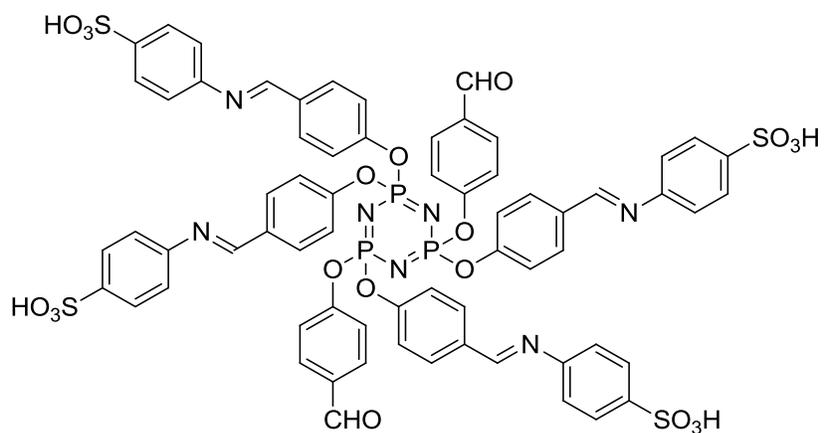
2,4,6-tris[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]-2,4,6-tris[4-formilfenoxi]  
ciclotrifosfaceno (**ToASIM**)

1327.14 g/mol



Hexakis[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]ciclotrifosfaceno (**HoASIM**)

1792.67 g/mol



2,2,4,6-tetrakis-[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]-4,6-bis-[4-formilfenoxi]  
ciclotrifosfaceno (**TpASIM**)

1482.32 g/mol

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representación esquemática de un polímero multifuncional [10].	4
<b>Figura 2.</b> Estructuras de algunos policationes comunes a) poliacrilamida catiónica, b) quitosano y c) poli(cloruro de dialildimetilamonio) [14].	8
<b>Figura 3.</b> Monómeros olefínicos con grupos catiónicos poco habituales.	8
<b>Figura 4.</b> Grupos aniónicos comunes en polielectrolitos: a) carboxilato, b) sulfonato, c) fosfonato y d) arsonato.	9
<b>Figura 5.</b> Monómeros zwitteriónicos.	9
<b>Figura 6.</b> Polímeros no convencionales para la construcción de PEMs: a) ácido poli( <i>p</i> -acrilamidofenilarsónico), b) ácido poli( <i>o</i> -acrilamidofenilarsónico), c) poli (1-vinil-1,2,4-triazol.	11
<b>Figura 7.</b> Sulfato de bario cristalizado a pH 5 en presencia de un DHBC.	12
<b>Figura 8.</b> Reacciones útiles en la síntesis de ciclo-organofosfacenos.	14
<b>Figura 9.</b> Ciclotriorganofosfacenos con grupos ionógenos.	15
<b>Figura 10.</b> Espectro de FT-IR del <i>p</i> -ABz.	33
<b>Figura 11.</b> Espectro Raman del <i>p</i> -ABz.	34
<b>Figura 12.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del <i>p</i> -ABz en CDCl <sub>3</sub> en el rango de 10.5 a 4.5 ppm.	35
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del monómero <i>p</i> -ABz en CDCl <sub>3</sub> en el rango de 195 a 115 ppm.	36
<b>Figura 14.</b> Espectro de FT-IR del <b>poli(<i>p</i>-ABz)</b> .	38
<b>Figura 15.</b> Espectros Raman del <i>p</i> -ABz y poli( <i>p</i> -ABz) en el rango de 1800 a 1000 cm <sup>-1</sup> .	39
<b>Figura 16.</b> Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de poli( <i>p</i> -ABz) en (a) DMSO-d <sub>6</sub> y (b) D <sub>2</sub> O-NaOH.	41
<b>Figura 17.</b> Espectro de FT-IR del poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS.	43
<b>Figura 18.</b> Estructura propuesta para el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS.	44
<b>Figura 19.</b> Espectro de FT-IR del poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS.	45
<b>Figura 20.</b> Estructura propuesta para el <i>polímero III</i> .	46
<b>Figura 21.</b> Espectro de FT-IR del H-4-FFCTP.	47

<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del H-4-FFCTP en CDCl <sub>3</sub> en el rango de 10.5 a 6.5 ppm. ....	48
<b>Figura 23.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del H-4-FFCTP en CDCl <sub>3</sub> en el rango de 195 a 115 ppm. ....	49
<b>Figura 24.</b> Espectro de RMN- <sup>31</sup> P del H-4-FFCTP en CDCl <sub>3</sub> en el rango de 8.9 a 4.3 ppm. ....	50
<b>Figura 25.</b> Espectro de FT-IR el BoASiM. ....	51
<b>Figura 26.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del compuesto BoASiM en DMSO-d <sub>6</sub> en el rango de 10 a 6.5 ppm.....	52
<b>Figura 27.</b> Espectro de FT-IR del ToASiM.....	53
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del ToASiM en DMSO-d <sub>6</sub> en el rango de 10.4 a 6.2 ppm. ....	54
<b>Figura 29.</b> Espectro de FT-IR del HoASiM. ....	55
<b>Figura 30.</b> Espectro de FT-IR del TpASiM.....	56
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del TpASiM en DMSO-d <sub>6</sub> en el rango de 11.5 a 5 ppm. ....	57
<b>Figura 32.</b> Espectros de UV-Vis de los polímeros II y III. ....	58
<b>Figura 33.</b> Espectros de UV-Vis de los compuestos BoASiM, ToASiM, HoASiM y TpASiM. ....	59
<b>Figura 34.</b> Espectros de fluorescencia de los polímeros <b>poli(p-ABz) mod o-AAFS</b> y <b>poli(p-ABz) mod p-AAFS</b> .....	60
<b>Figura 35.</b> Espectros de fluorescencia de los compuestos BoASiM, ToASiM, HoASiM y TpASiM. ....	61
<b>Figura 36.</b> De izquierda a derecha, soluciones 5X10 <sup>-5</sup> M de los compuestos BoASiM, ToASiM, HoASiM y TpASiM en etilenglicol, a) observadas bajo luz visible, b) observadas bajo luz UV (354 nm). ....	62
<b>Figura 37.</b> Termogramas de TGA de los polielectrolitos y macroelectrolitos. ....	63
<b>Figura 38.</b> Termograma de DSC del poli(p-ABz). ....	65
<b>Figura 39.</b> Homopolímeros no electrolitos empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PVP; b) PEO; c) PVA; d) PAAM; e) PDF; f) PANI; g) PMHS; h) PPY; i) POMA. ....	73

<b>Figura 40.</b> Dendrímeros usados en síntesis de nanopartículas: a) PAMAM; b) PEI; c) PPI.....	74
<b>Figura 41.</b> Copolímeros empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PEO-co-PMAA, b) PPO-co-PEO, c) PEO-co-PPO-co-PEO, d) PEO-co-PPO-co-PEO, e) PS-co-11T-co-PS.....	75
<b>Figura 42.</b> Estructuras de algunos polielectrolitos empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PDDA; b) PSA; c) PSSS; d) PAA e) poli( <i>p</i> -AAFA) y f) poli( <i>o</i> -AAFA).....	76
<b>Figura 43.</b> Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de metales nobles sintetizadas en presencia de polielectrolitos: a) Nanocilindros de Au-Ag; b) nanocubos de Au; c) nanotriángulos de Au; d) nanoalambres de plata; e) nanodiscos de Ag; f) nanobipirámides de Au-Ag [63]. .....	78
<b>Figura 44.</b> a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS en medio acuoso, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de oro recién preparada y c) después de 24 h. ....	90
<b>Figura 45.</b> Imágen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS y su histograma de distribución de tamaño. ....	91
<b>Figura 46.</b> a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS en medio acuoso, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de oro recién preparada y c) después de 24 h. ....	92
<b>Figura 47.</b> Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS y su histograma de distribución de tamaño. ....	93
<b>Figura 48.</b> a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el BoASIM en medio agua-etilenglicol, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de oro recién preparada y c) después de 24 h. ....	94
<b>Figura 49.</b> Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el BoASIM. ....	95

<b>Figura 50.</b> Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el B $\alpha$ ASIM y su histograma de distribución de tamaño. ....	96
<b>Figura 51.</b> Espectros de FT-IR del B $\alpha$ ASIM en presencia y ausencia de nanopartículas de Au.....	96
<b>Figura 52.</b> a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el HoASIM en medio agua-etilenglicol, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de oro recién preparada y c) después de 24 h. ....	98
<b>Figura 53.</b> Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el HoASIM. ....	99
<b>Figura 54.</b> Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el HoASIM y su histograma de distribución de tamaño. ....	100
<b>Figura 55.</b> Espectros de FT-IR del HoASIM en presencia y ausencia de nanopartículas de Au.....	100
<b>Figura 56.</b> Soluciones coloidales de nanopartículas de Au estabilizadas por el T $p$ ASIM: a) recién preparada y b) después de 20 días. ....	101
<b>Figura 57.</b> Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizada con el T $p$ ASIM (1:1) en medio acuoso.....	102
<b>Figura 58.</b> Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el T $p$ ASIM usando una proporción 1:1.....	103
<b>Figura 59.</b> Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el T $p$ ASIM (1:2) en medio acuoso.....	104
<b>Figura 60.</b> Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el T $p$ ASIM usando una proporción 2:1 y su histograma de distribución de tamaño. ....	105
<b>Figura 61.</b> Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el T $p$ ASIM (1:4) en medio acuoso.....	106
<b>Figura 62.</b> Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el T $p$ ASIM usando una proporción 4:1 y su histograma de distribución de tamaño. ....	107

<b>Figura 63.</b> Imágenes de SEM (a) y (b) microestructura no dendrítica del TpASIM sin nanopartículas; (c) y (d) microestructura dendrítica del TpASIM con nanopartículas de Au.....	109
<b>Figura 64.</b> a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de Ag recién preparada y c) después de 24 h. ....	110
<b>Figura 65.</b> Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS. ....	111
<b>Figura 66.</b> a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de Ag recién preparada y c) después de 24 h. ....	112
<b>Figura 67.</b> Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS y su histograma de distribución de tamaño. ....	113
<b>Figura 68.</b> a) Solución inicial de poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS-Pd(OAc) <sub>2</sub> b) solución de poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS-Pd(OAc) <sub>2</sub> después de adicionar NaBH <sub>4</sub> (t= 30s). ....	114
<b>Figura 69.</b> Imágenes de TEM de nanopartículas de Pd estabilizadas por el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS y su histograma de distribución de tamaño. ....	115
<b>Figura 70.</b> Polímeros conductores empleados como adsorbentes: a) polianilina, b) polipirrol.....	123
<b>Figura 71.</b> Poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico-co-ácido itacónico). ....	124
<b>Figura 72.</b> Polielectrolitos empleados como floculantes para colorantes textiles: a) poli(estirensulfonato de sodio), b) quitosano, c) poli(cloruro de dialildimetilamonio), d) polianfolito hidrofóbicamente modificado sintetizado por Petzold, e) carboximetilcelulosa, f) poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio), g) poli(inilamina. ....	127
<b>Figura 73.</b> Polímeros adsorbentes empleados en la remoción de iones metálicos: a) PAN-modificado, b) poli (1-vinilimidazol) con $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	131

<b>Figura 74.</b> Estructuras de los polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos de ácido sulfónico usados como adsorbentes: a) Poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS, b) Poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS, c) HoASIM, d) T <i>p</i> ASIM. ....	134
<b>Figura 75.</b> Estructuras de los colorantes estudiados: a) azul básico 9, b) azul básico 3, c) violeta básico 3, d) amarillo básico 28, e) azul básico 159, f) rojo básico 18 y g) amarillo básico 21. ....	136
<b>Figura 76.</b> Espectros de absorción UV-Vis de los colorantes analizados. ....	137
<b>Figura 77.</b> Espectros de absorción de los efluentes tratados por coagulación-floculación. ....	139
<b>Figura 78.</b> Prueba de jarras para los efluentes con colorantes reactivo (verde) y cuba (azul). ....	145
<b>Figura 79.</b> Prueba de jarras para efluentes con colorantes de tipo naftol. ....	145
<b>Figura 80.</b> Imágenes de SEM de los materiales adsorbentes a 500X: a) poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS, b) poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS, c) HoASIM, d) T <i>p</i> ASIM. ....	147
<b>Figura 81.</b> Porcentajes de adsorción de los polielectrolitos. ....	149
<b>Figura 82.</b> Puentes de hidrógeno intramoleculares formados en el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS. ....	149
<b>Figura 83.</b> Adsorciones de azul de metileno y rojo maxilón 2GL ( $C_i=500$ mg/L) sobre el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS, a) azul de metileno $t=0$ , b) solución de azul de metileno $t=72$ h, c) rojo maxilón $t=0$ , d) rojo maxilón $t=72$ h. ....	151
<b>Figura 84.</b> Porcentajes de adsorción de los macroelectrolitos. ....	151
<b>Figura 85.</b> Puentes de hidrógeno intramoleculares formados en el HoASIM. ....	152
<b>Figura 86.</b> Adsorción de amarillo astrazón ( $C_i=500$ mg/L) sobre el T <i>p</i> ASIM: a) $t=0$ , b) $t=72$ h. ....	153
<b>Figura 87.</b> Espectros de FT-IR del poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS antes y después de la adsorción de azul de metileno. ....	155
<b>Figura 88.</b> Espectros de FT-IR del poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS antes y después de la adsorción de azul de metileno. ....	156

<b>Figura 89.</b> Espectros de FT-IR del HoASIM antes y después de la adsorción de azul de metileno. ....	157
<b>Figura 90.</b> Espectros de FT-IR del TpASIM antes y después de la adsorción de azul de metileno. ....	157
<b>Figura 91.</b> Porcentajes de desorción calculados para el poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS. ....	158
<b>Figura 92.</b> Porcentajes de desorción calculados para el TpASIM. ....	159
<b>Figura 93.</b> Isotermas de Langmuir. ....	161
<b>Figura 94.</b> Isotermas de Freundlich. ....	164
<b>Figura 95.</b> Aspecto del agua residual conteniendo colorantes cuba: a) antes del tratamiento, b) después del tratamiento de adsorción con el HoASIM. ....	166
<b>Figura 96.</b> Aspecto de los efluentes con colorantes reactivo verde y cuba azul al término del tratamiento de coagulación-floculación: a) jarra 1, b) jarra 2, c) jarra 3 y d) jarra 4. ....	167
<b>Figura 97.</b> Aspecto del sobrenadante extraído de las jarras conteniendo los efluentes después del tratamiento de coagulación-floculación: a) jarra 1; b) jarra 2; c) jarra 3; d) jarra 4. ....	168
<b>Figura 98.</b> Aspecto de los efluentes con colorantes tipo naftol; de izquierda a derecha, agua residual, aguas tratadas por coagulación-floculación provenientes de las jarras 1, 2, 3, 4 y 5. ....	170
<b>Figura 99.</b> Aspecto de la jarra conteniendo agua residual con naftoles después del tratamiento con clurón/ poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS. ....	171
<b>Figura 100.</b> Determinación de sólidos sedimentables mediante conos Imhoff. ...	171
<b>Figura 101.</b> Porcentajes de adsorción de iones metálicos presentes en agua residual: a) poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS, b) poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS, c) HoASIM y TpASIM. ....	173
<b>Figura 102.</b> Espectros de FT-IR del a) poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS, b) poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS después de adsorber iones metálicos, c) poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS y d) poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS después de adsorber iones metálicos. ....	175

**Figura 103.** Espectros de FT-IR del a) HoASIM, b) HoASIM después de adsorber iones metálicos, c) TpASIM d) TpASIM después de adsorber iones metálicos. .... 176

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Reacciones químicas útiles en la modificación química de polímeros. ....	3
<b>Tabla 2.</b> Propiedades de soluciones de polielectrolitos y polímeros no cargados eléctricamente. ....	6
<b>Tabla 3.</b> Características de los reactivos y disolventes empleados. ....	19
<b>Tabla 4.</b> Asignación de las señales del espectro de RMN- <sup>1</sup> H del <i>p</i> -ABz. ....	35
<b>Tabla 5.</b> Asignación de las señales del espectro de RMN- <sup>13</sup> C del <i>p</i> -ABz. ....	37
<b>Tabla 6.</b> Asignación de las señales del espectro de RMN-1H del H-4-FFCTP. ....	48
<b>Tabla 7.</b> Asignación de las señales del espectro de RMN- <sup>13</sup> C del compuesto H-4- FFCTP. ....	49
<b>Tabla 8.</b> Propiedades ópticas los materiales analizados. ....	62
<b>Tabla 9.</b> Valores de LOI. ....	64
<b>Tabla 10.</b> Características de nanopartículas de oro estabilizadas con polielectrolitos con grupos ácidos [13]. ....	77
<b>Tabla 11.</b> Características de los reactivos empleados. ....	87
<b>Tabla 12.</b> Características de las soluciones coloidales de nanopartículas metálicas. ....	88
<b>Tabla 13.</b> Principales características del agua residual. ....	118
<b>Tabla 14.</b> Características de diferentes clases de colorantes usados en la industria textil y su método de aplicación [101]. ....	120
<b>Tabla 15.</b> Residuos comunes de la industria minero-metalúrgica [130]. ....	128
<b>Tabla 16.</b> Características de los colorantes estudiados. ....	135
<b>Tabla 17.</b> Curvas de calibración de los colorantes. ....	138
<b>Tabla 18.</b> Parámetros de Langmuir de los colorantes seleccionados en los adsorbentes estudiados. ....	160
<b>Tabla 19.</b> Parámetros de Freundlich de los colorantes seleccionados en los adsorbentes estudiados. ....	163
<b>Tabla 20.</b> Características del agua residual textil con colorante cuba tratada por adsorción. ....	165

<b>Tabla 21.</b> Características de las aguas residuales con colorantes de tipo reactivo y cuba, después del tratamiento de coagulación-floculación con poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS. ....	168
<b>Tabla 22.</b> Características del agua residual con colorantes de tipo naftol, antes y después del tratamiento de coagulación-floculación con poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS.....	170
<b>Tabla 23.</b> Características del agua residual de flotación antes y después del tratamiento por adsorción.....	172

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido sulfónico.....	21
<b>Esquema 2.</b> Síntesis de ciclotriorganofosfacenos con grupos ácido sulfónico en la periferia. ....	26

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1.</b> Diagrama COSY <i>HH</i> del <i>p</i> -ABz (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz).....	178
<b>Anexo 2.</b> Diagrama HSQC <i>HC</i> del <i>p</i> -ABz (CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz para <sup>13</sup> C, 400 MHz para <sup>1</sup> H). .....	179
<b>Anexo 3.</b> Diagrama HMBC <i>HC</i> del <i>p</i> -ABz (CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz para <sup>13</sup> C, 400 MHz para <sup>1</sup> H). .....	180

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<i>a</i>	Cantidad adsorbida
$a_m$	Capacidad de la monocapa
<b>A</b>	Absorbancia
<b>AIBN</b>	2,2'-azobisisobutironitrilo
<b>b</b>	Longitud de paso óptico
<b>BoASIM</b>	2,4-bis[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]-2,4,6,6-tetrakis [4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno
<b>C</b>	Concentración
$C_{eq}$	Concentración de equilibrio
$C_i$	Concentración inicial
<b>d</b>	Señal doble en RMN
<b>D</b>	Diámetro
<b>dd</b>	Señal doble de dobles en RMN
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
<b>DQO</b>	Demanda química de oxígeno
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencia de barrido
$\delta$	Desplazamiento químico
$E_g^{opt}$	Brecha energética óptica
$\epsilon$	Coeficiente de extinción molar
$\eta$	Índice de refracción
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier
$\Phi$	Rendimiento cuántico relativo de fluorescencia
<b>h</b>	Constante de Planck
<b>H-4-FFCTP</b>	Hexakis [4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno
<b>HoASIM</b>	Hexakis[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]ciclotrifosfaceno
<b>ICP</b>	Espectroscopia de emisión con fuente de plasma con

	inducción por acoplamiento
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante de Freundlich
<b>K<sub>L</sub></b>	Constante de Langmuir
<b>LOI</b>	Índice de oxígeno limitante
<b>λ</b>	Longitud de onda
<b>λ<sub>max</sub></b>	Longitud de onda de máxima absorbancia
<b>m</b>	Señal múltiple en RMN
<b>m<sub>ads</sub></b>	Masa de adsorbente
<b>p-ABz</b>	4-acriloiloxibenzaldehído
<b>Poli(p-ABz)</b>	Poli(4-acriloiloxibenzaldehído)
<b>Poli(p-ABz) mod</b>	Poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido o-
<b>o-AAFS</b>	aminofenilsulfónico
<b>Poli(p-ABz) mod</b>	Poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido p-
<b>p-AAFS</b>	aminofenilsulfónico
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Resonancia magnética nuclear de protón
<b>RMN-<sup>13</sup>C</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
<b>RMN-<sup>31</sup>P</b>	Resonancia magnética nuclear de fósforo 31
<b>s</b>	Señal simple en RMN
<b>SD</b>	Sólidos disueltos
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>SPR</b>	Resonancia del plasmón superficial
<b>SS</b>	Sólidos suspendidos totales
<b>ST</b>	Sólidos totales
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>TEA</b>	Trietilamina
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>ToASIM</b>	2,4,6-tris[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi)]-2,4,6-tris[4-formil

	fenoxi]ciclotrifosfaceno
<b>TpASIM</b>	2,4,6-tetrakis-[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi)]-4,6-bis-[4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevos polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico con aplicación en nanotecnología y tratamiento de aguas residuales de la industria textil y minero-metalúrgica.

## Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nuevos polielectrolitos con grupos ácido sulfónico mediante modificación química de polímeros.
- Sintetizar y caracterizar nuevos macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico con peso molecular monodisperso.
- Sintetizar y estabilizar nanopartículas de Au, Ag y Pd por el método coloidal empleando los polielectrolitos y macroelectrolitos sintetizados.
- Estudiar el fenómeno de adsorción de colorantes textiles en solución modelo y agua residual, empleando los polielectrolitos y macroelectrolitos sintetizados como adsorbentes.
- Estudiar la remoción de colorantes textiles en agua residual empleando los polielectrolitos sintetizados como floculantes.
- Estudiar el fenómeno de adsorción de iones metálicos en agua residual de la industria minero-metalúrgica, empleando los polielectrolitos y macroelectrolitos sintetizados como adsorbentes.

# **CAPÍTULO I. SÍNTESIS DE NUEVOS POLIELECTROLITOS Y MACROELECTROLITOS CON GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO**

## **1.1. Definición de polímeros funcionales**

Los polímeros multifuncionales son macromoléculas que tienen propiedades únicas y usos específicos. Las propiedades de estos materiales son determinadas por la presencia de grupos funcionales que no son muy similares a la naturaleza química de la cadena principal; ejemplo de ello, es la introducción de grupos funcionales iónicos sobre cadenas hidrocarbonadas o grupos hidrofóbicos sobre cadenas poliméricas polares. La heterogeneidad química sobre las cadenas poliméricas modifica la reactividad y puede inducir la separación de fases o la asociación química en diversos sistemas [1]. La formación de sistemas supramoleculares en los polímeros funcionales es uno de sus principales focos de interés. Cuando la formación o disociación de estos auto-ensambles moleculares es desencadenada por un estímulo químico o físico se considera al polímero un material inteligente. El desempeño de los polímeros funcionales está esencialmente asociado a las propiedades químicas del grupo funcional, más que a las características físicas del polímero [2].

La mayoría de los polímeros funcionales están basados en esqueletos lineales, aunque también existe interés en polímeros funcionales con arquitecturas especiales, como los polímeros híper-ramificados o los dendrímeros. La mayoría de los polímeros funcionales son diseñados para poseer propiedades específicas y por tanto aplicaciones definidas. En la actualidad, la valorización de la relación costo-beneficio permite predecir que los polímeros funcionales se introducirán en el mercado de los “commodities” [1].

## **1.2. Síntesis de polímeros multifuncionales**

La síntesis de polímeros funcionales en muchos casos es complicada a causa de la incompatibilidad química. Sin embargo, muchos de los polímeros

funcionales pueden sintetizarse mediante la polimerización directa, ya sea en cadena (radicalaria, aniónica, catiónica o por coordinación) o por etapas. Las limitaciones asociadas a la polimerización directa pueden ser superadas mediante la modificación química de polímeros.

Existen muchas reacciones orgánicas que pueden ser aplicadas a la síntesis de monómeros y también a la modificación química de polímeros [3]. La modificación química puede realizarse en estado sólido o en solución sobre los grupos funcionales presentes en los polímeros. La reactividad de los grupos funcionales en cadenas poliméricas puede o no ser la misma que la de los mismos grupos funcionales unidos a una molécula pequeña, puesto que la reactividad del grupo funcional se ve afectada por el peso molecular, el impedimento estérico, los grupos vecinos, la conformación molecular y la cristalinidad.

La modificación química de polímeros en solución permite sustituir la totalidad de los grupos funcionales de un polímero, o bien, sólo una fracción de los grupos funcionales presentes [3]. Por otra parte, la modificación química de polímeros realizada en forma superficial, cambia las propiedades de la superficie del polímero sin afectar las propiedades de la fase en bulto. Algunas propiedades que se alteran por la funcionalización superficial son la adhesión, la biocompatibilidad, la permeabilidad, la mojabilidad, la fricción y la estabilidad ambiental.

La modificación química de polímeros es una estrategia sintética que ofrece muchas ventajas, entre ellas: a) existe una amplia gama de polímeros y reactivos disponibles como materias primas, b) el grado de modificación química puede ser controlado mediante simples consideraciones estequiométricas, y c) la distribución de los grupos funcionales puede llegar a ser muy homogénea sobre el producto final. Debe tomarse en cuenta que la modificación química de polímeros puede estar acompañada de muchas reacciones laterales, que pueden limitar la obtención del polímero deseado. Las reacciones empleadas en la modificación química idealmente no deben producir la ruptura o el acoplamiento de las cadenas poliméricas, y sólo deben producir la formación del grupo funcional deseado [4].

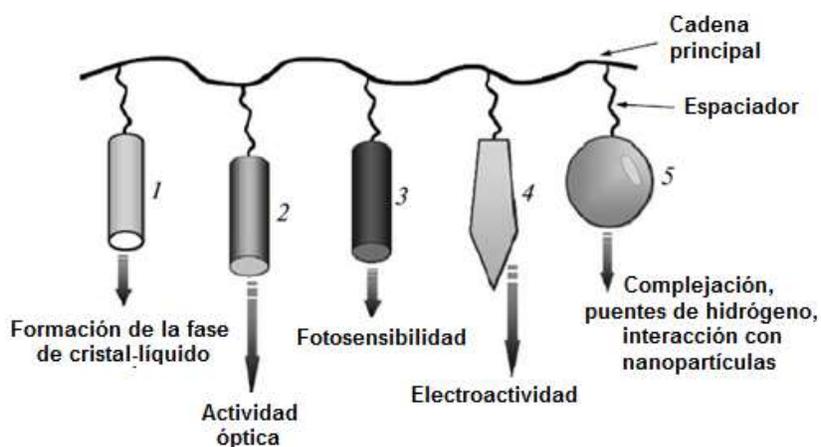
Algunas de las reacciones empleadas para la modificación química de polímeros se muestran en **la tabla 1** [3].

**Tabla 1.** Reacciones químicas útiles en la modificación química de polímeros.

Reacción	Ecuación	Referencia
<b>Hidrólisis de fosfonatos</b>		[5]
<b>Esterificación con cloruros de acilo</b>		[6]
<b>Glucosidación</b>		[7]
<b>Sustitución nucleofílica</b>		[8]
<b>Sulfonación</b>		[9]

### 1.3. Definición de polímeros multifuncionales

Tras el éxito logrado por los polímeros funcionales, muchas de las investigaciones actuales han centrado su atención en la síntesis de polímeros con una arquitectura más compleja, donde existe una sinergia de propiedades debida a la presencia de diferentes grupos con carácter funcional propio (véase **figura 1**). De este modo, en los polímeros multifuncionales se puede encontrar una combinación de grupos mesógenos, quirales, fotocromáticos, electroactivos, y grupos funcionales reactivos [10].



**Figura 1.** Representación esquemática de un polímero multifuncional [10].

### 1.4. Aplicaciones de los polímeros funcionales

Las diferentes propiedades atribuidas a los polímeros funcionales hace de ellos materiales con alto valor tecnológico y existe una gran cantidad de aplicaciones asociadas a estos materiales. Los polímeros funcionales son empleados como soporte de catalizadores, estos facilitan la recuperación del catalizador y permiten usar sistemas catalíticos incompatibles de forma simultánea. Por su parte los polímeros que contienen metales destacan por sus propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas, y son usados en la construcción de dispositivos ópticos y electrónicos, recubrimientos y en la formación de sistemas catalíticos y biocidas. Se tiene conocimiento que los polímeros fotosensibles pueden ser aplicados en áreas como la electrónica, biomateriales,

almacenamiento de datos y pinturas. En función de los grupos funcionales seleccionados, los cristales líquidos poliméricos pueden presentar propiedades tan diversas como la ferroelectricidad, piezoelectricidad, piroelectricidad, y fluorescencia; estas propiedades se suman a la capacidad de auto-ordenamiento característica de los cristales líquidos poliméricos. La modificación química de los polímeros conductores permite obtener materiales más fáciles de procesar y con mayor flexibilidad; las aplicaciones potenciales de estos polímeros incluyen baterías recargables, ventanas inteligentes, materiales fotocromáticos, recubrimientos antiestáticos, sensores, fotoceldas y pantallas y diodos emisores de luz. Finalmente, los polímeros con grupos ionógenos o polielectrolitos son ampliamente usados como materiales para el intercambio iónico, celdas de combustible, descontaminación de aguas, estabilización de nanopartículas metálicas y algunas aplicaciones biomédicas como la liberación controlada de fármacos.

### **1.5. Polielectrolitos**

Los polielectrolitos son polímeros con grupos ionizables, que al ser colocados en agua o solventes de polaridad elevada, se disocian para formar una cadena polimérica cargada eléctricamente rodeada de contraiones en solución [11]. Debido al establecimiento de interacciones electrostáticas, las soluciones de polielectrolitos exhiben un comportamiento fisicoquímico muy diferente al de las soluciones de polímeros no cargados eléctricamente. En la **tabla 2** se muestran de forma comparativa algunas propiedades de las soluciones de polielectrolitos y de polímeros no cargados eléctricamente.

**Tabla 2.** Propiedades de soluciones de polielectrolitos y polímeros no cargados eléctricamente.

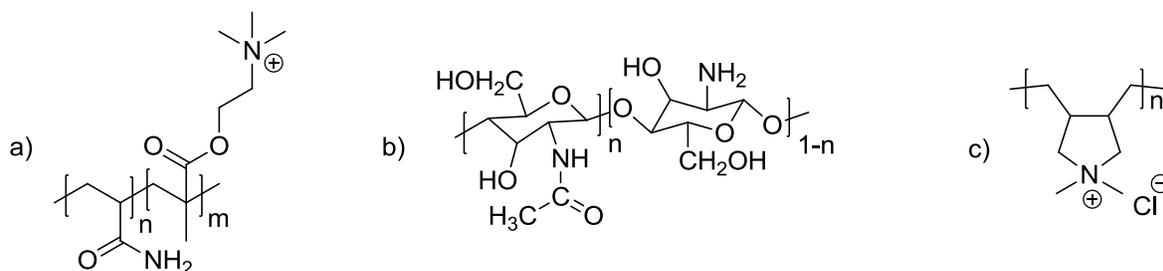
<b>Polielectrolitos</b>	<b>Polímeros no cargados eléctricamente</b>
Una solución diluida de polielectrolito adquiere características de una semidiluida, con un cambio de concentración mínimo.	Una solución de polímero con cadenas neutras, deja de comportarse como diluida y adquiere características de una solución semidiluida con cambios de concentración mucho mayores que los requeridos en soluciones de polielectrolito.
Existe un pico bien definido en la función de dispersión de soluciones homogéneas de polielectrolitos. La magnitud del vector de onda de este pico incrementa con la concentración de forma proporcional a $C^{1/2}$ .	El pico de la función de dispersión no existe en soluciones homogéneas de polímeros no cargados.
A concentraciones similares, la presión osmótica de una solución de polielectrolito libre de sales es mucho mayor que la de una solución de polímero no cargado. La presión osmótica incrementa de forma casi lineal.	La presión osmótica incrementa de forma lineal con la concentración.
La viscosidad de las soluciones de polielectrolitos es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración.	La viscosidad de las soluciones de polímeros no cargados eléctricamente es proporcional a la concentración de forma lineal.

Las cadenas de polielectrolitos en superficies e interfaces actúan como una solución bi y tridimensional respectivamente, en la cual la concentración local de polielectrolito es controlada por la interacción con las sustancias adsorbidas. El incremento de la densidad local de carga hace que una solución diluida de cadenas adsorbidas se convierta en una semidiluida, y con un incremento de densidad de carga aún mayor, se transforma en una solución concentrada. La formación de capas adsorbidas ocurre mediante la compensación de carga entre las cadenas de polielectrolito y la sustancia adsorbida, y se considera un sistema con autoensamblaje [11].

Es importante resaltar que los polielectrolitos no deben ser confundidos con los ionómeros, aunque estos últimos también contengan grupos iónicos. A los ionómeros se les atribuye un bajo contenido de grupos iónicos que oscila entre el 10 y el 15% molar, mientras que los polielectrolitos son identificados por su alto contenido de grupos iónicos, tan alto que les permite ser solubles en agua. Desde un punto de vista fenomenológico, los ionómeros son polímeros cuyas propiedades en bulto son gobernadas principalmente por interacciones iónicas en regiones discretas del polímero, en las cuales existen agregados iónicos. En estos materiales se observa un incremento de la temperatura de transición vítrea, y de la viscosidad en el estado fundido, conforme se aumenta la concentración de grupos iónicos. Los polielectrolitos como se describió anteriormente, son polímeros cuyas propiedades fisicoquímicas en solución en solventes de alta constante dieléctrica, son gobernadas por interacciones electrostáticas que actúan sobre distancias mayores a las dimensiones moleculares [12].

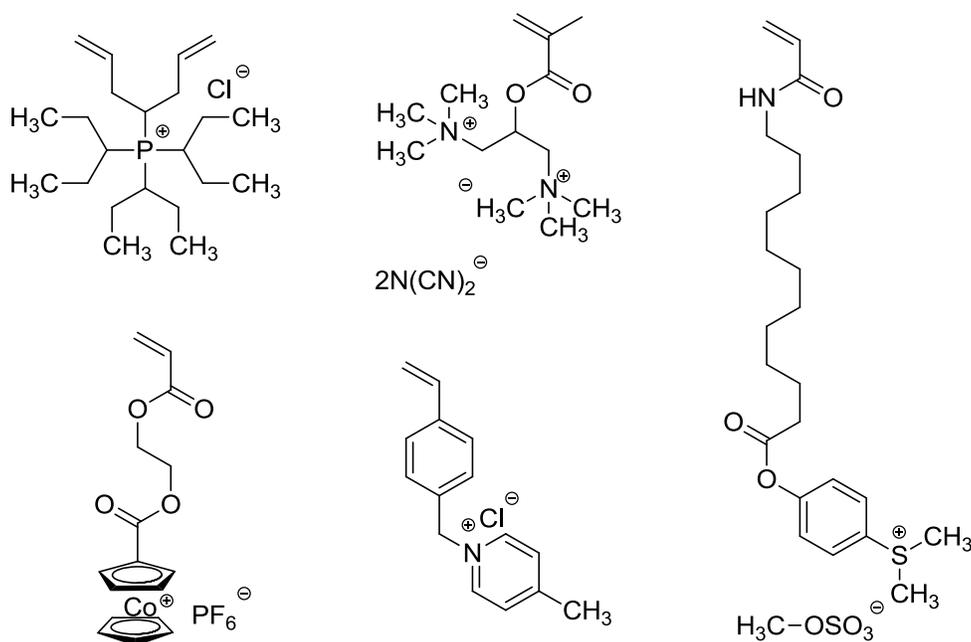
Existe una amplia gama de polielectrolitos, y estos pueden ser de origen natural, sintético y semisintético [13]. Según la carga eléctrica de los grupos iónicos de los polielectrolitos, estos pueden clasificarse en policationes, polianiones o polianfolitos [13]. La mayoría de los polielectrolitos catiónicos, están basados en grupos amino o iones amonio. Estos polielectrolitos destacan por su buena estabilidad, basicidad (sólo en el caso de aminas), y por la versatilidad y

facilidad de síntesis. Las estructuras de algunos policationes comunes se muestran en la **figura 2**.



**Figura 2.** Estructuras de algunos policationes comunes a) poliacrilamida catiónica, b) quitosano y c) poli(cloruro de dialildimetilamonio) [14].

Además de las aminas y sus derivados, la literatura describe la síntesis de polielectrolitos catiónicos que contienen otros heteroiones, tales como el fosfonio, sulfonio, boronio, cobaltoceno, imidazolio y piridinio [15]. En la **figura 3**, se ilustran las estructuras de algunos monómeros usados en la síntesis de policationes, los cuales contienen grupos catiónicos poco comunes.



**Figura 3.** Monómeros olefínicos con grupos catiónicos poco habituales.

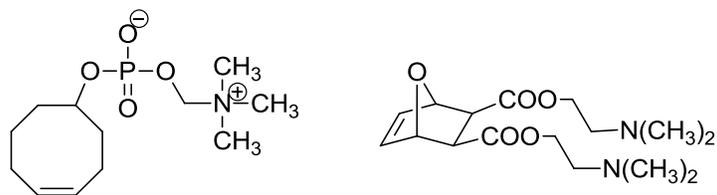
Los grupos iónicos más comunes en los polianiones son los carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos y fosfonatos. Todos estos grupos se caracterizan por

sus valores de  $pK_a$  relativamente bajos, y por su buena estabilidad frente a la hidrólisis. En los polianiones también es posible encontrar grupos formadores de polielectrolitos débiles, como los arsonatos, las sulfonilimidias y las sulfonamidas. Las sulfonilimidias y las sulfonamidas resultan atractivas, debido a que sus valores de  $pK_a$  pueden ser modulados mediante la elección de los sustituyentes apropiados. Las sulfonilimidias además de sus propiedades de acidez, presentan mayor deslocalización de carga, confiriéndoles mayor estabilidad térmica y mayor conductividad iónica [12]. En la **figura 4** se muestran las estructuras de algunos grupos ácidos presentes en polielectrolitos.



**Figura 4.** Grupos aniónicos comunes en polielectrolitos: a) carboxilato, b) sulfonato, c) fosfonato y d) arsonato.

Finalmente, los polianfolitos son aquellos polielectrolitos que dentro de una misma cadena polimérica contienen grupos con cargas positivas y negativas. Los polianfolitos pueden ser sintetizados mediante la copolimerización de monómeros que contienen grupos catiónicos y aniónicos en forma individual [12], o bien mediante la homopolimerización de monómeros zwitteriónicos. La **figura 5** presenta las estructuras de algunos monómeros zwitteriónicos empleados en la síntesis de polianfolitos.



**Figura 5.** Monómeros zwitteriónicos.

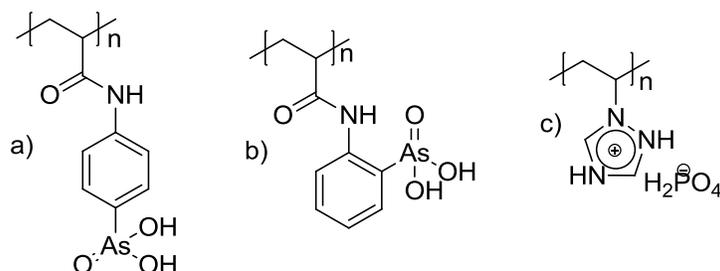
Los polielectrolitos combinan las propiedades de un polímero y las de un electrolito y como se mencionó anteriormente, su comportamiento fisicoquímico en solución y de superficie es muy diferente al de los polímeros con cadenas no cargadas eléctricamente. Por lo anterior, existe una gran variedad de aplicaciones

novedosas basadas en polielectrolitos, algunas de ellas se describen a continuación.

### **1.5.1. Aplicación de los polielectrolitos a las celdas de combustible**

En las celdas de combustible, los polielectrolitos pueden ser empleados como membranas de intercambio protónico (PEM), las cuales actúan como electrolitos sólidos, a través de los cuales se efectúa el transporte de protones. Entre los requerimientos que deben cumplir las membranas de intercambio protónico se incluyen: conductividad protónica elevada, conductividad eléctrica baja, permeabilidad alta al combustible y permeabilidad baja al oxidante, transporte de agua bajo por difusión, buena estabilidad a la oxidación y a la hidrólisis, y buenas propiedades mecánicas en estado húmedo y seco. Las membranas de intercambio protónico requieren absorber agua y que esta interactúe con los grupos ácidos, para producir la conducción protónica [16]. Los polímeros más ampliamente usados en la construcción de PEMs incluyen a los polímeros de ácido perfluorosulfónico como el nafión, algunos derivados del poliestireno como el ácido poliestirensulfónico entrecruzado con divinilbenceno, así como los polímeros obtenidos por sulfonación del poli(arilén éter éter cetona) (PEEK) y de algunas polisulfonas. Sin embargo, en la literatura se reporta la construcción de PEMs con otros polímeros novedosos. Por ejemplo, las poliimidaz sulfonadas [17], copolímeros poli(etilenglicol-dimetilmetacrilato-ácido estirensulfónico) [18], y la poli(éter sulfona) con injertos de ácido poliestirensulfónico [19]. Diferentes mezclas de polímeros han sido empleadas también en la construcción de PEMs: García Serrano [20] y colaboradores describieron la construcción de PEMs a partir de mezclas de los polímeros ácido poli (*p*-acrilamidofenil arsónico) y (ácido poli *o*-acrilamidofenil arsónico) (véase **figura 6a** y **6b**) con polietilenglicol y alcohol polivinílico, las cuales presentan buenas propiedades mecánicas en seco y en húmedo, gracias al entrecruzamiento con glutaraldehído. Acar y colaboradores reportaron la preparación de mezclas de ácido poliestirensulfónico y poli (2,5-bencimidazol), mostrando que la conductividad de protones aumenta con un mayor contenido de

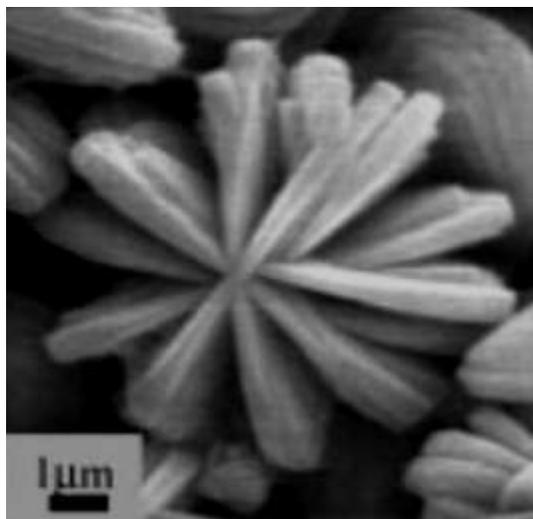
ácido poliestirensulfónico [21]. Los estudios realizados por Sevim [22], mostraron que las PEMs construidas con poli(1-vinil-1,2,4-triazol) (véase **figura 6c**) dopado con ácido fosfórico, no requieren absorber agua para producir la conducción protónica, lo cual incrementa su tiempo de vida útil.



**Figura 6.** Polímeros no convencionales para la construcción de PEMs: a) ácido poli (*p*-acrilamidofenilarsónico), b) ácido poli (*o*-acrilamidofenilarsónico), c) poli (1-vinil-1,2,4-triazol).

### 1.5.2. Aplicación de los polielectrolitos como surfactantes

Los polielectrolitos también han sido empleados en la síntesis de copolímeros de bloque con doble carácter hidrofílico. Estos polímeros actúan como surfactantes en medio acuoso, y pueden adquirir carácter anfifílico mediante cambios de temperatura y pH. Los copolímeros de bloque con doble carácter hidrofílico son copolímeros formados por dos bloques de polímeros solubles en agua, de diferente naturaleza química, y las cadenas que los constituyen poseen peso molecular bajo ( $10^3$ - $10^4$  g/mol). Uno de los segmentos del copolímero promueve la disolución, mientras que el otro interactúa con la superficie de un sustrato [23]. Esta interacción permite usar los copolímeros de bloque con doble carácter hidrofílico en aplicaciones como la estabilización de coloides, la inducción de crecimiento preferencial en la formación de cristales (véase **figura 7**), la formación inducida de micelas, y la formación de complejos.



**Figura 7.** Sulfato de bario cristalizado a pH 5 en presencia de un DHBC [23].

### **1.5.3. Aplicación de los polielectrolitos al tratamiento de aguas contaminadas**

Los polielectrolitos por su capacidad de complejación, han sido ampliamente utilizados en el tratamiento y purificación de aguas contaminadas. Las aplicaciones más comunes son la coagulación y la floculación. En comparación con los coagulantes y floculantes inorgánicos, los polielectrolitos son empleados en dosis menores, generan un menor volumen de lodos, no incrementan la carga iónica del agua tratada en forma significativa, producen flóculos más grandes, más densos y más resistentes y por consecuencia, la facilidad y capacidad de tratamiento es mucho mayor. Aunque los polielectrolitos catiónicos se consideran ligeramente tóxicos, los polielectrolitos aniónicos en general no representan un riesgo para la mayoría de la flora y la fauna, lo cual los hace mucho más atractivos para el tratamiento de aguas [14].

### **1.5.4. Aplicación de los polielectrolitos como materiales absorbentes**

Los polielectrolitos también han sido empleados en la preparación de hidrogeles súper-absorbentes, con los cuales se elaboran productos de uso higiénico como los pañales, y que también pueden emplearse en la agricultura como un reservorio de agua para los cultivos. Los hidrogeles son capaces de

responder de diferentes estímulos químicos como cambios de pH, presencia de metabolitos, glucosa y antígenos; lo cual los convierte en materiales apropiados para la fabricación de biosensores y sistemas de liberación controlada de fármacos. Además, los hidrogeles con alta capacidad de absorción de solventes como etanol y metanol pueden ser empleados en la fabricación de combustibles en gel [24].

#### **1.5.5. Aplicación de los polielectrolitos a la biomédica**

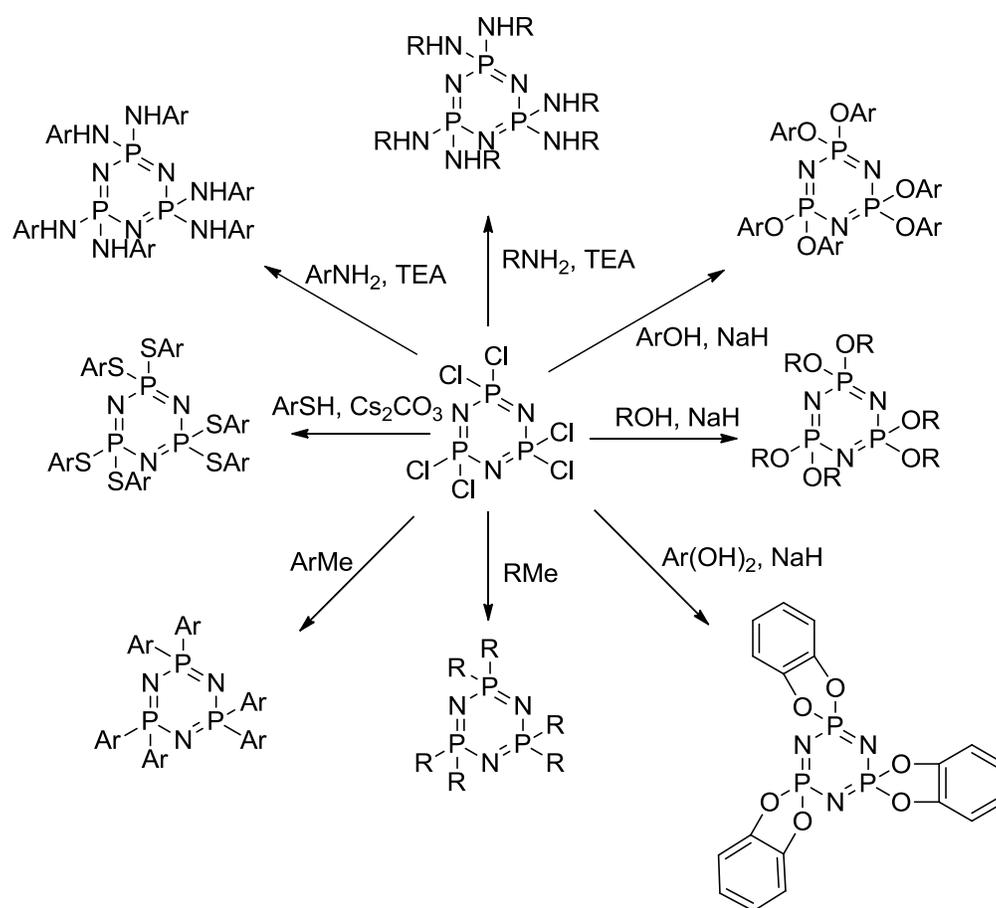
En el área biomédica los polielectrolitos destacan por su potencial aplicación como biomateriales. Por ejemplo, la introducción de grupos zwitteriónicos mediante injerto, ha mejorado la hemocompatibilidad de diversos policarbonatos-uretanos, potenciando su uso como biomateriales [25]. Los polielectrolitos, por su capacidad de enlazarse a superficies con carga eléctrica opuesta, han sido empleados como adhesivos para materiales dentales, los monómeros que contienen grupos ácido fosfónico son solubles en agua, o etanol acuoso, son estables a la hidrólisis y forman enlaces fuertes con la dentina garantizando la unión al material restaurativo [26]. Los polianfolitos se emplean en la preparación de microgeles, la combinación de grupos ácidos y básicos permite interactuar con sales, complejos, interfaces y moléculas biológicas [27].

#### **1.5.6. Aplicación de los polielectrolitos a la nanotecnología**

Finalmente, una de las aplicaciones más novedosas de los polielectrolitos es la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas. Los polielectrolitos son capaces de reducir los iones metálicos de los precursores hasta átomos de valencia cero, los cuales se aglomeran formando núcleos que crecen controladamente entre las cadenas de polielectrolito para obtener nanopartículas estables en estado coloidal [20]. La síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas con polielectrolitos será tratada con mayor detalle en la sección **2.5**.

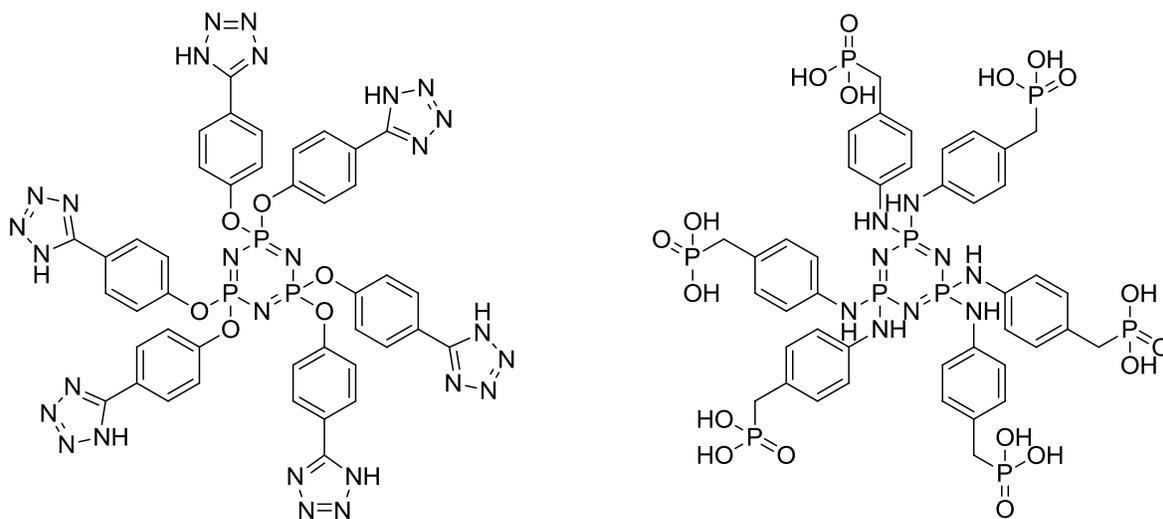
### **1.6. Ciclotriorganofosfacenos.**

Los ciclofosfacenos son compuestos heterocíclicos inorgánicos, formados por un esqueleto insaturado que contiene la unidad  $[N=PR_2]$  en forma repetitiva [28]. Cada átomo de fósforo está enlazado a dos átomos de nitrógeno y a dos sustituyentes que se encuentran fuera del anillo. La elevada reactividad de los clorociclotrifosfacenos frente a diversos nucleófilos como aminas, alcoholes o fenoles [29] (véase **figura 8**), permite obtener moléculas polisustituidas que presentan propiedades características de las sustancias de alto peso molecular [30]. Estos materiales híbridos orgánico-inorgánicos poseen una peculiar sinergia de propiedades físicas y químicas [31] y, debido a su multifuncionalidad, constituyen centros ideales para la construcción de ensamblajes supramoleculares con diversas arquitecturas, tales como dendrímeros, metalocomplejos y sistemas ionógenos [32].



**Figura 8.** Reacciones útiles en la síntesis de ciclo-organofosfacenos.

En la literatura existen diferentes reportes de ciclotriorganofosfacenos portadores de grupos ionógenos en la periferia, que presentan propiedades de un polielectrolito. Herrera González y colaboradores han descrito la síntesis de diferentes ciclotrifosfacenos con grupos ionógenos ácido fosfónico [5], ácido arsónico [33] y tetrazol [34]; y su aplicación en la síntesis y estabilización de nanopartículas de oro y plata. Las estructuras de estos ciclotriorganofosfacenos se muestran en la **figura 9**.



**Figura 9.** Ciclotriorganofosfacenos con grupos ionógenos.

## **1.7. Desarrollo experimental**

### **1.7.1. Equipo**

Los espectros de absorción infrarroja (FT-IR) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Frontier, con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras fueron preparadas utilizando KBr para la fabricación de pastillas. Los espectros Raman se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 utilizando también KBr.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se realizaron en un equipo de RMN multinuclear Varian Mercury de 400 MHz, utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) o óxido de deuterio como disolvente. La referencia interna utilizada fue el tetrametilsilano (TMS). Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  fueron obtenidos a una frecuencia de 400 MHz, mientras que los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  fueron obtenidos a 100 MHz y los de RMN- $^{31}\text{P}$  a 300 MHz. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en ppm. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) están expresadas en Hertz (Hz). La multiplicidad de las señales en los diferentes espectros de  $^1\text{H}$  se abrevia como s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple y m: señal múltiple.

El porcentaje de modificación química de los polímeros y el grado de sustitución de los organofosfacenos con grupos fenilsulfónico, fueron calculados por espectroscopía de emisión determinando la concentración de azufre. Se empleó un espectrofotómetro óptico de emisión con fuente de plasma de inducción por acoplamiento, Perkin-Elmer modelo Optima 3000XL. Se construyó una curva de calibración utilizando ácido 4-aminofenilsulfónico, a partir de soluciones con concentraciones específicas de azufre en el rango de 0 a 50 mg/L.

Las temperaturas de fusión fueron determinadas por el método del capilar abierto en un fusiómetro MELT-TEM de Electrothermal, usando la escala de grados Celsius (0-350°C) como referencia.

Los estudios de análisis elemental fueron realizados en un analizador Perkin-Elmer modelo 2499 C, H, N Serie II usando acetanilida como referencia.

Los espectros de absorción ultravioleta-visible (UV-vis) fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 2S, y los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS55. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente, en celdas de cuarzo con una longitud de paso óptico de 1 cm, realizando un barrido de 200 a 800 nm.

El comportamiento térmico fue estudiado en un analizador termogravimétrico (TGA) Mettler-Toledo modelo 851. Las muestras fueron calentadas bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10°C/min, partiendo de 25 °C hasta llegar a 900 °C. Las propiedades térmicas también fueron analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un calorímetro METTLER-TOLEDO modelo 822. Las mediciones fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno, iniciando en 25 °C y calentando por debajo de la temperatura de degradación, a una razón de 10 °C/min.

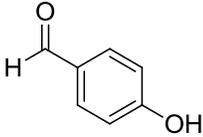
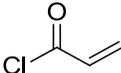
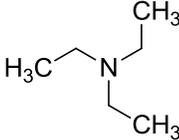
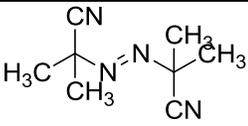
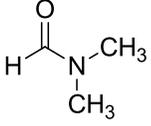
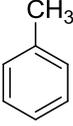
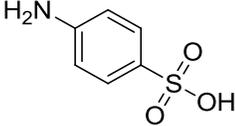
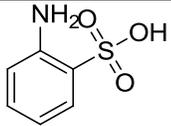
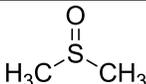
La determinación del peso molecular en peso  $M_w$  fue realizada mediante mediciones de dispersión de luz usando un sistema de correlación digital Langen-GmbH modelo ALV-5000, ajustado a una temperatura de  $25 \pm 0.1$  °C. Se prepararon soluciones de polímero en DMF con una concentración de 21, 25 y 29 mg/L. Se empleó un láser polarizado de argón (30 mW,  $\lambda_0 = 632$  nm) como fuente de excitación. La intensidad de la luz dispersada fue medida a un ángulo de 90°. Se midió la dispersión elástica reducida  $I(q)/Kc$  con  $K = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 (I^{90}/R^{90})/\lambda_0^4 N_A$ , donde  $n_0$  es el índice de refracción del estándar (tolueno, 1.339),  $c$  es la concentración de la muestra en g/mL,  $I(q)$  es la intensidad dispersada por la muestra y  $N_A$  es el número de Avogadro.  $I^{90}$  y  $R^{90}$  son la intensidad dispersada y la constante de Rayleigh para el estándar a  $\theta = 90^\circ$ , respectivamente. El incremento del índice de refracción en las soluciones de polímeros ( $dn/dc$ ) fue medida con un refractómetro Mettler-Toledo modelo RE4OD. La expresión del ángulo de dispersión  $q$  está dada por  $q = (4\pi/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ . Se construyó una gráfica Zimm para extraer el peso molecular promedio usando la siguiente ecuación:  $Kc/R^{90} = (1/M) + 2AC$ . Donde  $M$  es el peso molecular promedio

y A es el segundo coeficiente del virial. El peso molecular promedio fue obtenido de la intersección con el eje Y de  $Kc/R^{90}$  como función de c, cuando  $c = 0$ .

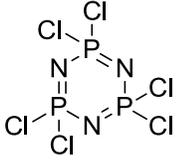
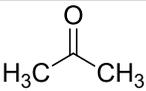
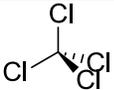
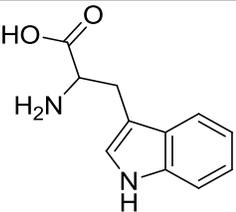
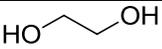
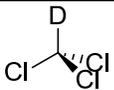
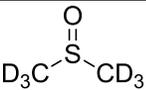
### 1.7.2. Reactivos y disolventes

El cloruro de acrililo fue destilado en presencia de hidroquinona para retirar la fenotiazina presente como inhibidor. El 2,2'-azobisbutironitrilo (AIBN) fue purificado por recristalización en metanol. El carbonato de potasio fue activado por calentamiento a 200 °C por 2 h. La *N,N'*-dimetilformamida (DMF) y la trietilamina (TEA) fueron destiladas sobre hidróxido de potasio, en atmósfera de argón. El dimetilsulfóxido (DMSO) fue destilado bajo atmósfera de argón previo a su uso. El tetrahidrofurano fue destilado y secado con sodio metálico, en presencia de benzofenona y bajo atmósfera de argón. El cloruro de metileno, metanol y la acetona fueron destilados y secados en presencia de cloruro de calcio, óxido de calcio y carbonato de potasio, respectivamente. El resto de los reactivos fueron empleados sin purificación previa. Las características de los reactivos empleados se recopilan en la **tabla 3**.

**Tabla 3.** Características de los reactivos y disolventes empleados.

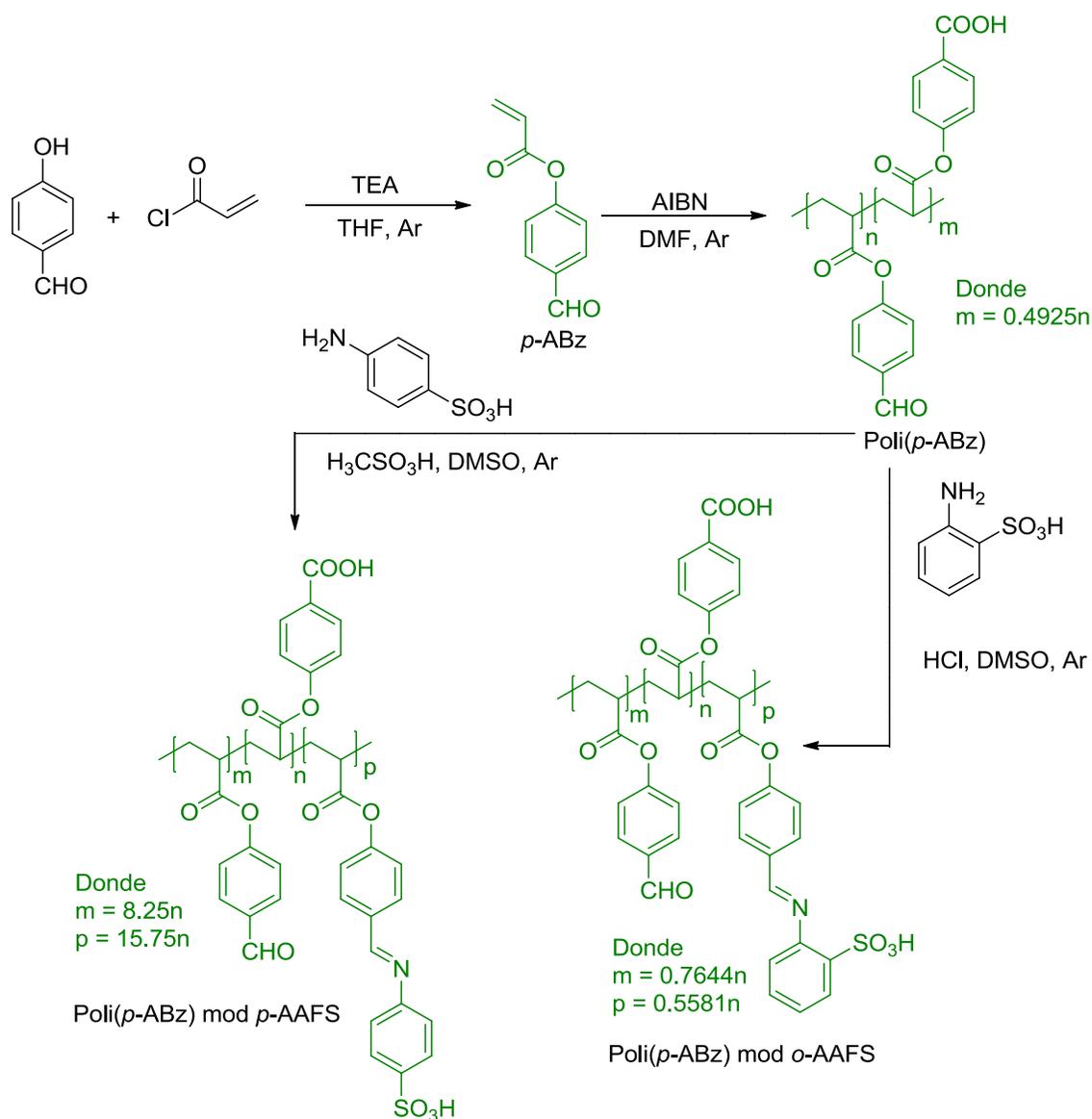
Nombre	Estructura	Fórmula condensada	Peso molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
4-hidroxi benzaldehído		C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	112.12	Aldrich	98
Cloruro de acrililo		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> OCl	89.99	Aldrich	≥97
Trietilamina		C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101.19	Aldrich	98
Tetrahidrofurano		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11	Meyer	≥99
2,2'-azobisisobutironitrilo		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	164.21	Aldrich	98
<i>N,N</i> -dimetilformamida		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73.09	Meyer	≥99.8
Tolueno		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.14	Binden	99.9%
Ácido 4-aminofenil sulfónico		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S	173.19	Aldrich	99
Ácido 2-aminofenil sulfónico		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S	173.19	Aldrich	95
Dimetilsulfóxido		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO	78.13	Aldrich	99.9
Ácido metano sulfónico		CH <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	96.11	Fluka	98

Continuación **Tabla 3.** Características de los reactivos y solventes empleados.

Hexacloro ciclotrifosfaceno		$P_3N_3Cl_6$	347.66	Aldrich	99
Carbonato de potasio	$K_2CO_3$	$K_2CO_3$	138.21	Aldrich	$\geq 98$
Ácido clorhídrico	$H-Cl$	$HCl$	36.45	Aldrich	37
Cloruro de metileno		$CH_2Cl_2$	84.93	Alvi	Grado técnico
Acetona		$C_3H_6O$	58.08	Alvi	Grado técnico
Tetracloruro de carbono		$CCl_4$	153.82	Aldrich	99
Metanol		$CH_4O$	32.04	Alvi	Grado técnico
Triptófano		$C_{11}H_{12}N_2O_2$	204.23	Aldrich	$\geq 99.5$
Etilenglicol		$C_2H_6O_2$	62.07	Analytica	98.5
Hidróxido de sodio	$NaOH$	$NaOH$	40.00	Aldrich	97.8
Cloroformo deuterado		$CDCl_3$	120.38	Aldrich	99.8
Dimetilsulfóxido deuterado		$C_2D_6SO$	84.17	Aldrich	99.9
Óxido de deuterio	$D-O-D$	$D_2O$	20.03	Aldrich	99.9

### 1.7.3. Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido sulfónico

Los polielectrolitos con grupos ácido fenilsulfónico fueron sintetizados en un proceso de tres etapas, primero se sintetizó el monómero 4-acriloiloxi benzaldehído. Luego este monómero fue polimerizado vía radicales libres y, finalmente el poli(4-acriloiloxi benzaldehído) fue químicamente modificado mediante reacciones de condensación con los ácidos *orto*- o *para*-amino fenilsulfónicos. La ruta de síntesis empleada se ilustra en el **esquema 1**.



**Esquema 1.** Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido sulfónico.

**Síntesis del 4-acriloiloxibenzaldehído (*p*-ABz).** El monómero *p*-ABz fue sintetizado por una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre el 4-hidroxibenzaldehído y el cloruro de acrililo. En un matraz balón de 250 mL se colocaron 5 g (20.47 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído, el sistema fue desgasificado y se añadieron 40 mL de THF anhidro. El sistema fue colocado en un baño de hielo, con agitación magnética; simultáneamente se adicionaron 3 mL (21.50 mmol) de trietilamina y 2 mL (24.72 mmol) de cloruro de acrililo, la adición fue realizada gota a gota bajo atmósfera de argón. La mezcla fue agitada a 5 °C durante 1 hora, posteriormente fue calentada a 70 °C por 2 horas y enfriada a temperatura ambiente. Finalmente la mezcla de reacción fue mantenida con agitación por 24 h a temperatura ambiente. El sólido formado fue separado por filtración. El THF fue evaporado bajo presión reducida y un líquido amarillo fue obtenido. El producto crudo fue purificado en una columna cromatográfica de sílica, empleando cloruro de metileno como eluyente. El monómero *p*-ABz fue recuperado en la primera fracción, posteriormente el cloruro de metileno fue evaporado y un líquido amarillo fue obtenido después de secar a alto vacío. El monómero *p*-ABz fue miscible en cloroformo, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, acetona, DMF, tolueno y THF. **Rendimiento:** 72 %. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 10.0 (s, 1H, -CHO); 7.94 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-Ar); 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-Ar); 6.65 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub> trans); 6.34 (dd, *J* = 10.4, 17.2 Hz, 1H, =CH); 6.08 (d, *J* = 10.4 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub> cis). **RMN-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 190.77 (C=O); 163.59 (C=O); 155.06 (Ar); 133.82 (Ar); 133.42 (CH=CH<sub>2</sub>); 131.03 (Ar); 127.19 (CH=CH<sub>2</sub>); 122.15 (Ar). **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3100 νC-H (alqueno); 1740 νC=O (éster); 1700 νC=O (aldehído); 1638 νC=C (alqueno); 1590, 1500, 1410 νC=C (aromático); 1290, 1160 νC-O (éster); 985 δ<sub>fuera del plano</sub> C-H (alqueno); 905 δ<sub>fuera del plano</sub> =C-H (alqueno). **Raman (cm<sup>-1</sup>):** 3072 ν=C-H (alqueno); 3047, 3000 νAr-H; 1735 νC=O (éster); 1695 νC=O (aldehído); 1635 νC=C (alqueno); 1600, 1410 νC=C (aromático); 1207, 1158 νC-O (éster). **Análisis elemental C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (teórico) experimental:** %C (68.18) 68.01; %H (4.58) 4.94.

**Síntesis de poli(4-acriloiloxibenzaldehído) (Poli(*p*-ABz)).** El *p*-ABz fue polimerizado vía radicales libres en solución obteniéndose el poli(4-acriloiloxi

benzaldehído) (**poli(p-ABz)**). En un tubo de ensayo 4 g (22.70 mmol) de 4-acrilóiloxibenzaldehído fueron disueltos en 5 mL de DMF, se agregaron 80 mg de AIBN (2% en peso). La mezcla fue purgada con argón durante 20 min. El tubo de ensayo fue sellado y sumergido en un baño de agua a 70 °C por 60 min. El polímero fue precipitado en agua, la fase líquida fue retirada por filtración. Posteriormente se realizaron múltiples lavados con agua. El **poli(p-ABz)** fue secado a 60 °C bajo presión reducida por 12 h. El producto final obtenido fue un polvo amarillo. De manera alternativa, el **poli(p-ABz)** fue sintetizado mediante la técnica descrita anteriormente, empleando tolueno como disolvente. Al término de la polimerización, se retiró el tolueno por destilación, y el polímero fue reprecipitado en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El producto es un sólido amarillo soluble en DMF y DMSO. **Rendimiento:** 91 %. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 10.65 (s, 0.5H); 9.84 (d, *J* = 28.8 Hz, 1H), 8.3-6.8 (m, 6H), 2.98-1.59 (m, 5H). **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, D<sub>2</sub>O-NaOH) δ (ppm):** 8.92 (s, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 3H), 6.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 3H), 1.73-1.02 (m, 5H). **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3450 νOH, 2925 νC-H (alcano); 1765 νC=O (ácido carboxílico); 1735 νC=O (éster); 1690 νC=O (aldehído); 1600, 1500 νC=C (aromático); 1207 νC-O (éster). **Raman (cm<sup>-1</sup>):** 1700 νC=O; 1600 νC=C (aromático); 1207, 1159 νC-O. **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.

### ***Modificación química de poli(4-acrilóiloxibenzaldehído)***

El **poli(p-ABz)** fue modificado químicamente mediante una reacción de condensación entre los grupos pendientes aldehído y los grupos amino de los ácidos *o*- o *p*-aminofenilsulfónico respectivamente, obteniendo grupos imino. Para la modificación química del **poli(p-ABz)** se probaron diferentes condiciones de reacción. Las condiciones óptimas para la modificación química del **poli(p-ABz)** se describen a continuación:

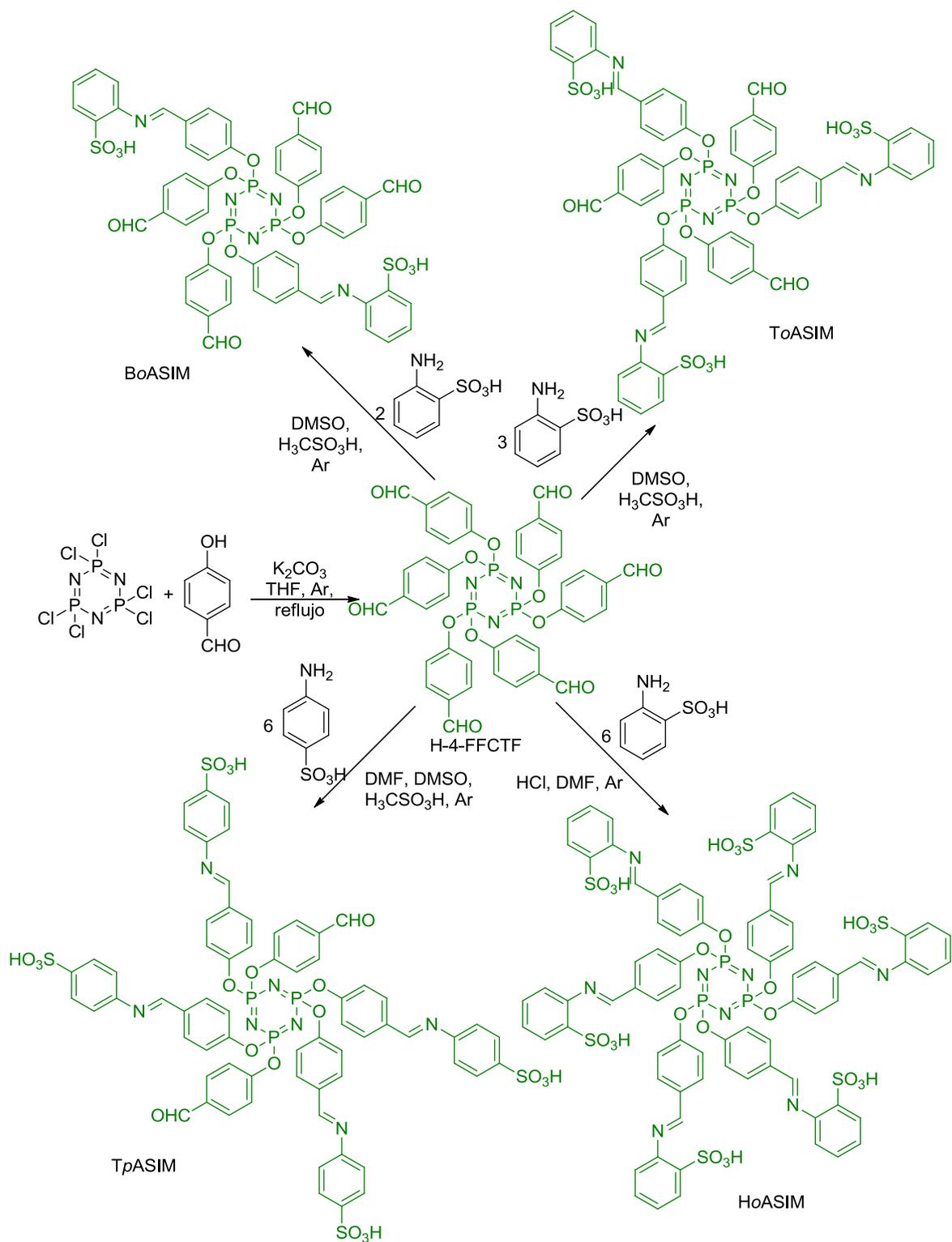
**Modificación química de poli(4-acrilóiloxi benzaldehído) con ácido *o*-aminofenilsulfónico (Poli(p-ABz) mod *o*-AAFS).** En un matraz balón de 100 mL fueron disueltos 2 g de **poli(p-ABz)** en 35 mL de DMSO, se agregaron 80 mg de

ácido metanosulfónico y posteriormente 1 g de ácido *o*-aminofenilsulfónico. La mezcla de reacción se mantuvo bajo atmósfera de argón y con agitación constante a 90 °C durante 90 min. Posteriormente, la mezcla de reacción fue precipitada en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obteniéndose un sólido verde, que fue lavado repetidas veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/DMF (1:1), finalmente el sólido obtenido fue secado bajo presión reducida a 60 °C por 12 h. El producto es un sólido negro de apariencia vítrea, infusible y parcialmente soluble en NaOH<sub>(ac)</sub>. **Porcentaje de modificación (calculado por ICP): 24.38%. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3450 νOH; 2923 νC-H (alcano); 1756 νC=O (ácido carboxílico); 1735 νC=O (éster); 1710 νC=O (aldehído); 1648 νC=N (imino); 1600, 1500 νC=C (aromático); 1378 ν<sub>asimétrica</sub>O=S=O; 1206 νC-O (éster); 615 νC-S.

**Modificación química de poli(4-acriloiloxi benzaldehído) con ácido *p*-aminofenilsulfónico (Poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS).** En un matraz balón de 100 mL se disolvieron 2 g de poli(*p*-ABz) en 35 mL de DMSO, se añadieron 80 mg de ácido metanosulfónico seguidos de 1 g de ácido *p*-aminofenilsulfónico. El sistema de reacción fue desgasificado y se mantuvo en atmósfera de argón. La mezcla fue mantenida con agitación constante a 90 °C, por un periodo de tiempo de 3 h. Al término de reacción, la mezcla heterogénea obtenida fue concentrada por destilación a presión reducida. Posteriormente la mezcla de reacción fue precipitada en acetona obteniéndose un sólido amarillo. El sólido fue recuperado por decantación y se lavó con acetona/DMSO (95:5). Finalmente el producto obtenido fue secado bajo presión reducida a 60 °C por 12 h. El producto es un sólido amarillo, infusible y parcialmente soluble en NaOH<sub>(ac)</sub>. **Porcentaje de modificación (calculado por ICP): 63.33 %.** **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3456 νOH; 2922 νC-H (alcano); 1754 νC=O (ácido carboxílico); 1736 νC=O (éster); 1710 νC=O (aldehído); 1665 νC=N (imino); 1600 νC=C (aromático); 1580 νC=C (aromático); 1500 νC=C (aromático); 1377 ν<sub>asimétrica</sub>O=S=O; 1224 νC-O (éster); 1170 ν<sub>simétrica</sub>O=S=O; 615 νC-S.

#### 1.7.4. Síntesis de macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico

Los macroelectrolitos con grupos *o*- o *p*-fenilsulfónico fueron sintetizados en un proceso de 2 etapas. En una primera etapa se sintetizó el hexakis((4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno) (**H-4-FFCTP**), de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [35]. En la segunda etapa se realizaron reacciones de condensación sobre el **H-4-FFCTP** con los ácidos *o*- o *p*-aminofenilsulfónico. La ruta de síntesis realizada se muestra en el **esquema 2**.



**Esquema 2.** Síntesis de macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico en la periferia.

**Síntesis de hexakis[4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno (H-4-FFCTP).** En un matraz de dos bocas adaptado a un refrigerante se colocaron 2.1 g (17.19 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído y 5.9 g (42.68 mmol) de  $K_2CO_3$ . El sistema fue colocado bajo atmósfera de argón. Posteriormente, se añadieron al sistema 50 mL de THF anhidro. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo por 30 minutos, con agitación constante. Posteriormente, se disolvió 1 g (2.88 mmol) de hexaclorociclotrifosfaceno en 10 mL de THF, y se adicionó gota a gota a la mezcla de reacción. El sistema fue mantenido a reflujo con agitación constante durante 12 h. Al término de la reacción, la fase sólida fue retirada por filtración y lavada con THF. La fase líquida fue evaporada y el sólido obtenido fue lavado con metanol repetidas veces. El sólido obtenido fue secado bajo presión reducida a 60 °C por 12 h. El producto obtenido es un sólido blanco soluble en THF, cloroformo,  $CHCl_2$ , DMF, DMSO, tolueno y acetona. **Rendimiento:** 82%. **T.f.** = 158 °C. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 9.94 (s, 1H, -CHO); 7.74 (d,  $J$  = 8.59 Hz, 2H, Ar-H); 7.13 (d,  $J$  = 8.52 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-<sup>13</sup>C (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 197.17 (-CHO); 154.24 (Ar); 133.48 (Ar); 131.14 (Ar); 120.96 (Ar). **RMN-<sup>31</sup>P (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 7.07, 6.92. **FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 1710  $\nu_{C=O}$ ; 1600, 1500  $\nu_{C=C}$  (aromático); 1210, 1181, 1160  $\nu_{P=N}$  (anillo fosfaceno); 964  $\nu_{P-O}$ . **Análisis elemental  $C_{42}H_{30}N_3O_{12}P_3$  (teórico) experimental:** %C (58.55) 58.35; %H (3.51) 3.52; %N (4.58) 4.52.

**Síntesis de 2,4-bis[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]-2,4,6,6-tetrakis[4-fomilfenoxi]ciclotrifosfaceno (BoASIM).** En un matraz de una boca de 50 mL se colocaron 0.1287 g (0.14 mmol) de H-4-FFCTP, 0.05 g (0.28 mmol) de ácido 2-aminofenilsulfónico, 20 mg (0.21 mmol) de ácido metanosulfónico y 1 mL de DMSO. La mezcla fue calentada con agitación y atmósfera de argón a 90 °C durante 30 minutos. La solución obtenida fue precipitada en  $CCl_4$ , la fase líquida se retiró por decantación. Posteriormente, el sólido formado fue disuelto en DMF y reprecipitado en  $CCl_4$ , este proceso se repitió varias veces. Como producto se obtuvo un sólido verde claro, que fue secado a 60 °C bajo presión reducida. El producto es un sólido verde claro, infusible y parcialmente soluble en etilenglicol y DMSO. **Rendimiento:** 72%. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 9.88 (s, 2H,

-CHO), 8.11 (s, 1H, -CH=N-), 7.85 - 6.40 (m, 16H, Ar-H). **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3456  $\nu$ OH; 1698  $\nu$ C=O; 1653  $\nu$ C=N; 1600  $\nu$ C=C (aromático), 1500  $\nu$ C=C (aromático); 1204, 1179, 1152  $\nu$ P=N (anillo fosfaceno); 942  $\nu$ P-O; 620  $\nu$ C-S.

**Síntesis de 2,4,6-tris-[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]]-2,4,6-tris-[4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno (ToASIM).** En un matraz de una boca de 10 mL, se colocaron 0.1658 g (0.19 mmol) de **H-4-FFCTP**, 100 mg (0.58 mmol) de ácido 2-aminofenilsulfónico, 15.5 mg (0.16 mmol) de ácido metanosulfónico y 1 mL de DMSO. El sistema fue mantenido a 90 °C, con agitación constante y atmósfera de argón, durante 30 minutos. Posteriormente la solución obtenida fue precipitada en CCl<sub>4</sub>, la fase líquida fue retirada por decantación. El sólido obtenido fue disuelto en DMF y reprecipitado en CCl<sub>4</sub>, este proceso fue repetido varias veces. Como producto final se obtuvo un sólido verde, que fue secado a 60 °C por 12 h. El producto es infusible y parcialmente soluble en etilenglicol y DMSO. **Rendimiento:** 80%. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm):** 9.88 (s, 1H, -CHO), 8.11 (s, 1H, -CH=N-), 7.85 - 6.40 (m, 12H, Ar-H). **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3456  $\nu$ OH; 1700  $\nu$ C=O; 1632  $\nu$ C=N; 1600  $\nu$ C=C (aromático), 1500  $\nu$ C=C (aromático); 1206, 1180, 1161  $\nu$ P=N (anillo fosfaceno); 950  $\nu$ P-O; 620  $\nu$ C-S.

**Síntesis de hexakis[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]]ciclotrifosfaceno (HoASIM).** En un matraz de dos bocas de 100 mL se colocaron 0.2082 g (0.24 mmol) de **H-4-FFCTP**, 0.25 g (1.44 mmol) de ácido 2-aminofenilsulfónico, 3 mL de DMF y 1 gota de HCl concentrado. La mezcla de reacción fue calentada a 90 °C bajo atmósfera de argón con agitación constante, durante 90 minutos. El sólido verde obtenido fue lavado en DMF y posteriormente en diclorometano. Finalmente el producto sólido fue secado a 60 °C, bajo presión reducida por un periodo de tiempo de 12 h. El producto obtenido es un sólido azul oscuro con apariencia vítrea, infusible y parcialmente soluble en etilenglicol. **Rendimiento:** 92%. **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3460  $\nu$ OH; 1631  $\nu$ C=N; 1600, 1500  $\nu$ C=C (aromático); 1206, 1180, 1161  $\nu$ P=N (anillo fosfaceno); 950  $\nu$ P-O; 615  $\nu$ C-S.

**Síntesis de 2,2,4,6-tetrakis-[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi]-4,6-bis-[4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno (TpASIM).** En un matraz balón de 100 mL fueron mezclados 0.2082 g (0.24 mmol) de **H-4-FFCTP**, 0.25 g (1.44 mmol) de ácido *p*-aminofenilsulfónico, 8 mg (0.08 mmol) de ácido metanosulfónico, 1 mL de DMSO y 1 mL de DMF. La mezcla de reacción fue agitada y calentada a 90 °C bajo atmósfera de argón por 18 h. La solución obtenida fue precipitada en metanol y el sólido formado fue lavado repetidas veces con metanol. El sólido amarillo obtenido fue secado bajo presión reducida por 10 h a 50 °C. El producto es un sólido infusible, parcialmente soluble en etilenglicol, DMSO y NaOH<sub>(ac)</sub>. **Rendimiento:** 71%. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm):** 9.8 (s, 1H, -CHO); 8.35 (s, 2H, -N=CH-) 8.00 – 5.50 (m, 20H, Ar-H). **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3439 νOH; 1710 νC=O; 1631 νC=N; 1600, 1500 νC=C (aromático); 1212, 1181, 1158 νP=N (anillo fosfaceno); 950 νP-O; 611 νC-S. **% S (calculado) determinado por ICP:** (8.65) 8.72.

#### 1.7.5. Pruebas de solubilidad.

Para determinar la solubilidad y/o miscibilidad de los compuestos sintetizados, se colocaron en un tubo de ensayo 35 mg del producto y se adicionó 1 mL de disolvente. La mezcla fue agitada hasta disolver el producto. En caso contrario la mezcla fue calentada hasta llegar a la temperatura de ebullición del disolvente. Los solventes empleados fueron: hexano, ciclohexano, acetona, diclorometano, cloroformo, acetato de etilo, etanol, metanol, THF, DMF, DMSO, etilenglicol, tolueno, agua y NaOH<sub>(ac)</sub> 5% en peso.

#### 1.7.6. Caracterización óptica en solución

Las propiedades ópticas fueron analizadas por UV-Vis y espectroscopía de fluorescencia. Los espectros de absorción y emisión de los macroelectrolitos fueron obtenidos a partir de soluciones con concentración  $1 \times 10^{-5}$  M, empleando etilenglicol como disolvente. Los espectros de los polielectrolitos fueron obtenidos en soluciones acuosas de 10 ppm.

### **Coeficiente de extinción molar.**

El coeficiente de extinción molar se calculó mediante la ecuación de Beer-Lambert.

$$\varepsilon = \frac{A}{bC}$$

Donde  $\varepsilon$  representa el coeficiente de extinción molar expresado en  $M^{-1}cm^{-1}$ ; **A** corresponde al valor de absorbancia observado; **b** es la longitud del paso óptico de la celda (cm); y **C** es la concentración de la solución del compuesto en estudio (M).

### **Brecha energética óptica**

El valor de la brecha energética óptica se determinó mediante la ecuación de Planck, a partir de los datos obtenidos en el espectro de absorción de cada uno de los compuestos, considerando el valor de la longitud de onda dado por el trazo de una línea tangente donde la curva de absorbancia comienza su crecimiento.

$$E_g^{opt} = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde  $E_g^{opt}$  corresponde al valor de la brecha energética óptica entre los niveles HOMO y LUMO expresada en eV; **h** es la constante de Planck ( $4.14 \times 10^{-15}$  eVs); **c** representa la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s) y  $\lambda$  corresponde al valor de la longitud de onda tomado del espectro de UV-Vis.

### **Desplazamiento Stokes**

El desplazamiento Stokes fue calculado como la diferencia en nm entre las posiciones espectrales de  $\lambda_{max}$  de absorción y  $\lambda_{max}$  de emisión.

$$\text{Desplazamiento Stokes} = \lambda_{maxAbs} - \lambda_{maxEm}$$

### Rendimiento cuántico de fluorescencia.

El rendimiento cuántico relativo de los poli- y macroelectrolitos, fue calculado mediante la ecuación de Fery-Forgues y Lavabre, dada por la expresión:

$$\Phi_s = \left(\frac{A_x}{A_s}\right) \left(\frac{F_s}{F_x}\right) \left(\frac{\eta_s}{\eta_x}\right)^2 \Phi_x$$

Donde  $\Phi$  es el rendimiento cuántico de fluorescencia,  $A$  es la absorbancia observada en el espectro de UV-Vis,  $F$  es el área bajo la curva del espectro de fluorescencia,  $\eta$  es el índice de refracción del solvente empleado. Los subíndices  $x$  y  $s$  designan al estándar y a la muestra respectivamente. Para el estudio se utilizó como estándar una solución de triptófano  $2 \times 10^{-6}$  M ( $\eta = 0.14$  en  $H_2O$ ). Para los polímeros **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod o-AAFS**, se prepararon soluciones acuosas con una concentración de 1 mg/L. Mientras que para los compuestos **BoASIM**, **ToASIM**, **HoASIM** y **TpASIM** se prepararon soluciones  $2 \times 10^{-6}$  M en etilenglicol. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

## 1.8. Resultados y discusión

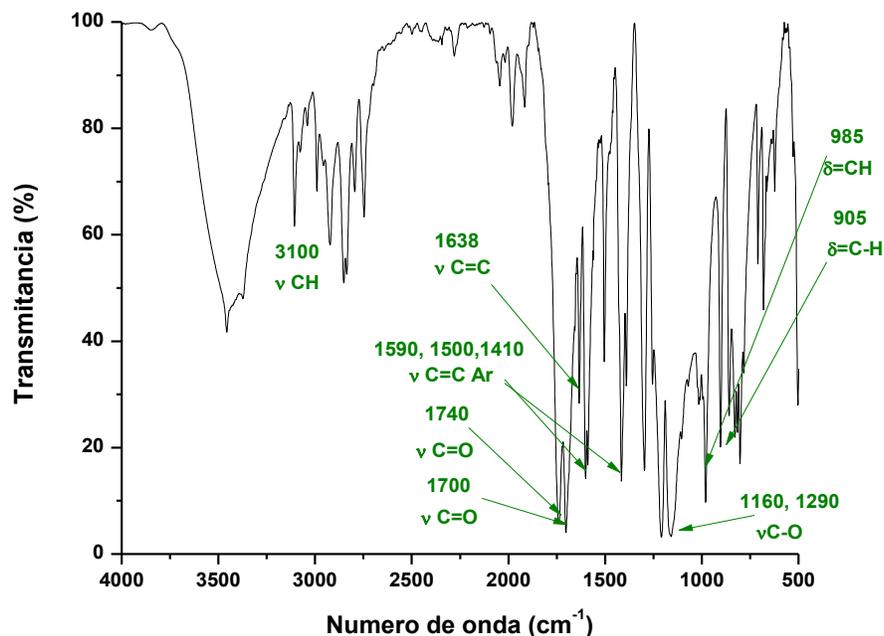
La obtención de los compuestos sintetizados fue corroborada mediante las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja (FT-IR), Raman y resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H), carbono (RMN-<sup>13</sup>C) y fósforo (RMN-<sup>31</sup>P). La principal evidencia de la formación de los compuestos fue la presencia o ausencia de ciertas bandas o señales en los espectros de FT-IR, Raman o RMN.

### 1.8.1. Caracterización estructural del *p*-ABz

De acuerdo a lo descrito en la sección experimental, el monómero *p*-ABz, fue obtenido a través de una reacción de sustitución nucleofílica acíclica entre el 4-hidroxibenzaldehído y el cloruro de acrililo, en la cual se obtiene como producto un compuesto con el grupo funcional éster.

En la **figura 10** se muestra el espectro de absorción infrarroja del *p*-ABz. La principal evidencia de la formación del *p*-ABz es la banda de absorción observada en 1740 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al modo de vibración de elongación del carbonilo (νC=O) del grupo éster, el cual fue formado durante la reacción de sustitución nucleofílica acíclica. La formación del grupo éster fue confirmada también por las bandas presentes en 1290 y 1190 cm<sup>-1</sup>, las cuales fueron asignadas al modo de vibración de elongación del enlace sencillo carbono-oxígeno (νC-O) del grupo éster. La presencia de dobles enlaces carbono-carbono (C=C) del grupo vinilo, fue corroborada por la banda de absorción observada en 1638 cm<sup>-1</sup>, la cual corresponde al modo de vibración de elongación νC=C de alqueno. Por su parte, las señales observadas en 985 y 905 cm<sup>-1</sup> fueron asignadas a los modos de vibración de flexión fuera del plano carbono-hidrógeno (δC-H y δ=C-H), características del grupo vinilo. Debido a que el 4-hidroxibenzaldehído no contiene a los grupos funcionales éster y alqueno, las bandas antes descritas constituyen la principal evidencia de la obtención del *p*-ABz. Por su parte, las bandas de absorción atribuidas al grupo aldehído y al anillo aromático, fueron observadas en el espectro del 4-hidroxibenzaldehído así como en el espectro del *p*-ABz. La banda de absorción observada en 1700 cm<sup>-1</sup>, fue asignada al modo de vibración de elongación del carbonilo (νC=O) del grupo aldehído. Finalmente, las

bandas de absorción observadas en 1590, 1500 y 1410  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a el modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático.



**Figura 10.** Espectro de FT-IR del *p*-ABz.

Las observaciones realizadas, por espectroscopía infrarroja, fueron confirmadas mediante espectroscopia Raman. En la **figura 11** se muestra el espectro Raman del 4-acriloiloxi benzaldehído. La presencia de grupos éster fue confirmada mediante la presencia de las señales observadas en 1715 y 1207  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  y  $\nu\text{C}-\text{O}$  del grupo éster respectivamente. Por su parte, la señal observada en 1635  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  de alqueno, la cual confirma la presencia del grupo vinilo. La señal registrada en 1695  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  del grupo aldehído. Finalmente, la señal observada en 1600  $\text{cm}^{-1}$  fue atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático.

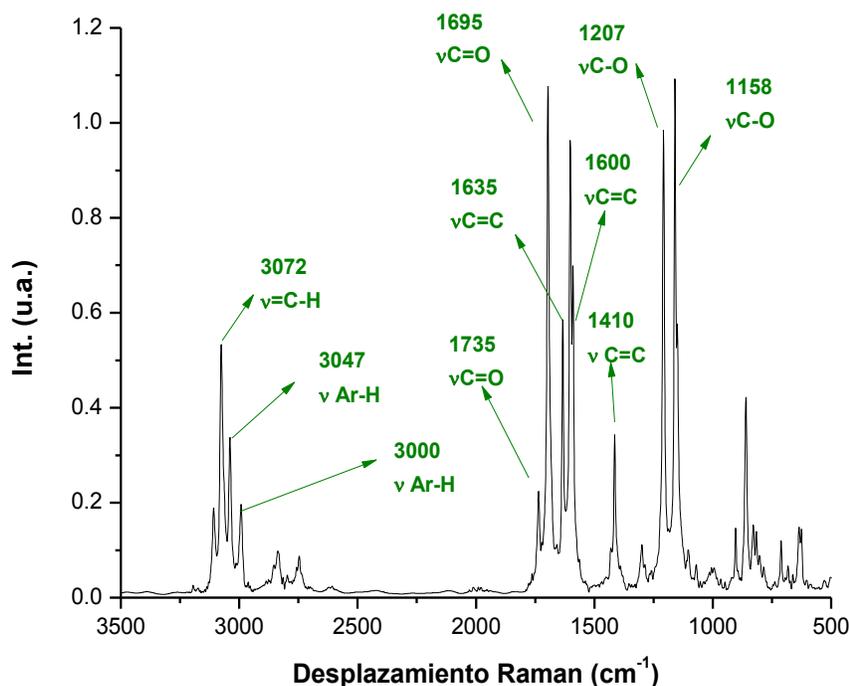
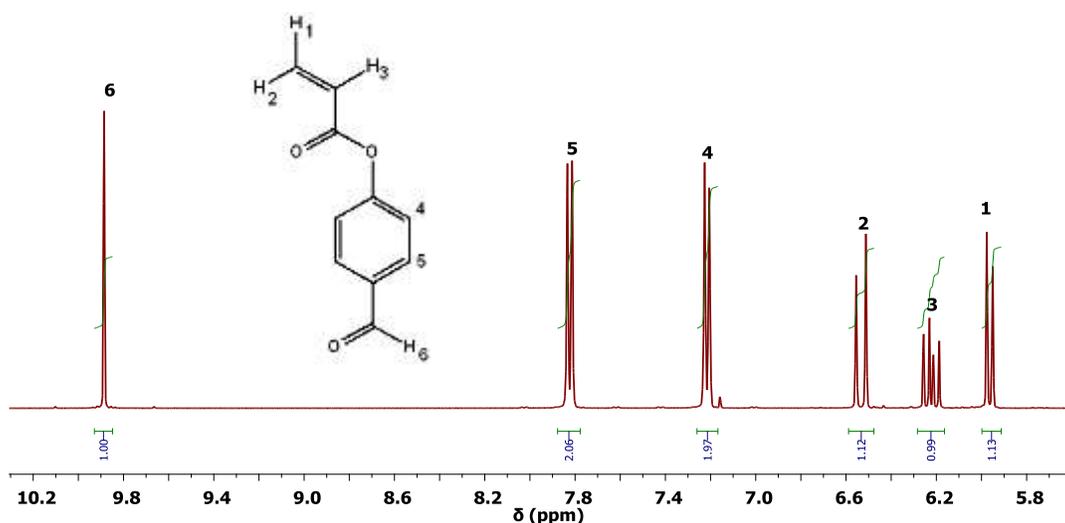


Figura 11. Espectro Raman del *p*-ABz.

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H del monómero *p*-ABz, se muestra en la figura 12. El espectro se compone de 6 señales que corresponden a los 6 diferentes tipos de protones presentes en el *p*-ABz. Estas señales integran un total de 8 protones, acorde con la estructura propuesta. La principal evidencia de la obtención del *p*-ABz son tres señales dobles de dobles observadas entre 6.66 y 6.29 ppm, las cuales fueron atribuidas a los protones vinílicos del *p*-ABz. La señal observada en 6.34 ppm fue asignada al protón del carbono α con respecto al carbonilo. Las señales en 6.65 y 6.08 ppm corresponden a los protones geminales del metileno insaturado (carbono β). De acuerdo a los valores de las constantes de acoplamiento, la señal en 6.65 ppm fue asignada al protón en posición *trans* ( $J = 17.2$  Hz) con respecto al protón vecinal del grupo metino. Por su parte, la señal en 6.08 ppm fue asignada al protón en posición *cis* ( $J = 10.8$  Hz) con respecto al protón del grupo metino. En el espectro del *p*-ABz también se observa una señal simple en 10 ppm que integra para un protón, la cual fue asignada al protón del grupo aldehído. Finalmente, en 7.94 y 7.33 ppm se observan dos señales dobles

que integran cuatro protones, las cuales fueron asignadas a los protones del anillo aromático.



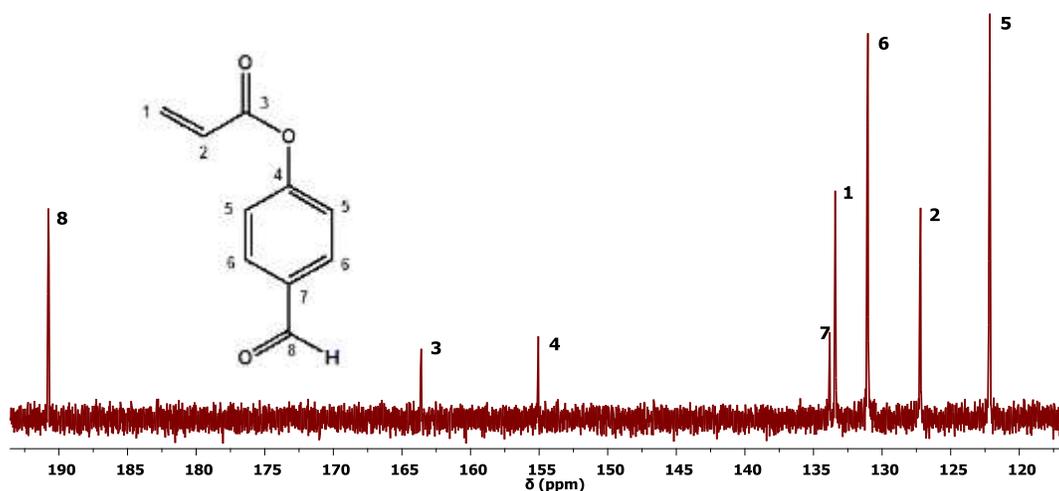
**Figura 12.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del *p*-ABz en CDCl<sub>3</sub> en el rango de 10.5 a 4.5 ppm.

**Tabla 4.** Asignación de las señales del espectro de RMN-<sup>1</sup>H del *p*-ABz.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento $J_{H-H}$ (Hz)	Asignación
10.00	1	s	---	Ar- <u>CH</u> O (H-6)
7.94	2	d	8.8	Ar (H-5)
7.33	2	d	8.4	Ar (H-4)
6.65	1	d	17.2	CH= <u>CH</u> <sub>2</sub> (H-1) (trans)
6.34	1	dd	10.4, 17.2	<u>CH</u> =CH <sub>2</sub> (H-3)
6.08	1	d	10.4	CH= <u>CH</u> <sub>2</sub> (H-2) (cis)

En la **figura 13** se presenta el espectro de RMN-<sup>13</sup>C del monómero *p*-ABz. En el espectro pueden observarse 8 señales que corresponden a los diferentes

tipos carbono presentes en el monómero. Al igual que en la RMN-<sup>1</sup>H, el espectro de RMN-<sup>13</sup>C presenta señales que dan evidencia de la formación del nuevo monómero. La principal evidencia está dada por la señal observada en 163.59 ppm, que corresponde al átomo de carbono del carbonilo del grupo éster, la cual se encuentra ausente en el espectro del 4-hidroxibenzaldehído. Por su parte, las señales observadas en 133.42 y 127.19 ppm fueron asignadas a los átomos de carbono del grupo vinilo. La señal presente en 133.42 ppm corresponde al carbono β, mientras que la señal observada en 127.19 ppm corresponde carbono α con respecto al carbonilo. Ambas señales constituyen evidencias contundentes de la obtención del **p-ABz**, pues ambas se encuentran ausentes en el espectro del 4-hidroxibenzaldehído. La señal observada en 190.77 ppm fue asignada al carbono del carbonilo del grupo aldehído. Por su parte, las señales observadas en 155.06, 133.82, 131.03 y 122.15 ppm, fueron asignadas a los diferentes tipos de átomos de carbono presentes en el anillo aromático. La señal en 155.06 ppm corresponde al carbono aromático unido al oxígeno del grupo éster. Por su parte la señal en 133.82 ppm fue asignada al carbono aromático unido al grupo aldehído. Finalmente, las señales observadas en 131.03 y 122.15 ppm fueron atribuidas a los carbonos no sustituidos del anillo aromático.



**Figura 13.** Espectro de RMN-<sup>13</sup>C del monómero **p-ABz** en CDCl<sub>3</sub> en el rango de 195 a 115 ppm.

**Tabla 5.** Asignación de las señales del espectro de RMN-<sup>13</sup>C del **p-ABz**.

Desplazamiento químico $\delta$ (ppm)	Asignación
190.77	$\underline{\text{C}}=\text{O}$ aldehído (C-8)
163.59	$\underline{\text{C}}=\text{O}$ éster (C-3)
155.06	Ar (C-4)
133.82	Ar (C-7)
133.42	$\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (C-1)
131.03	Ar (C-6)
127.19	$\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ (C-2)
122.15	Ar (C-5)

La asignación inequívoca de las señales en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C del **p-ABz** fue corroborada mediante RMN en dos dimensiones (COSY, HSQC y HMBC, véanse **anexos 1-3**).

Los resultados obtenidos por análisis muestran que la composición del **p-ABz** es 68.01% de carbono, 4.58% de hidrógeno y 27.41% de oxígeno (obtenido por diferencia). Estos resultados coinciden con la composición teórica e indica que el **p-ABz** fue obtenido con una pureza del 99.75 %.

### 1.8.2. Caracterización estructural del poli(**p-ABz**)

El **poli(p-ABz)** fue sintetizado mediante una reacción de polimerización en cadena vía radicales libres, en la cual el enlace  $\pi$  del enlace doble C=C del grupo alqueno sufre una ruptura homolítica para formar una cadena alquílica saturada.

En la **figura 14** se muestra el espectro de absorción infrarroja del **poli(p-ABz)**. La principal evidencia de la polimerización del **p-ABz**, está dada por la presencia de la banda de absorción observada en 2925  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al modo de vibración de elongación C-H de alcanos, presentes a través de toda cadena polimérica saturada que se obtiene después de la reacción de

polimerización. En el espectro puede notarse la ausencia de la banda de absorción, debida al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ) característica de los alquenos, siendo esta la evidencia de la conversión de los grupos alqueno a grupos alcano. Las bandas de absorción observadas en  $1765$ ,  $1750$ , y  $1690\text{ cm}^{-1}$ , denotan la presencia de tres tipos de carbonilos en el polímero, las últimas dos provienen directamente del monómero y corresponden a los modos de vibración de elongación de los carbonilos de éster y de aldehído. Por su parte, la banda de absorción observada en  $1765\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de elongación del grupo carbonilo ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) de ácido carboxílico. La presencia de grupos carboxilo en el polímero obtenido, se atribuye a un proceso de oxidación parcial ocurrido durante la síntesis del **poli(*p*-ABz)**. Además, en el espectro se observan dos bandas de absorción en  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , las cuales fueron atribuidas al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático. Finalmente en  $1207\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda asignada al modo de vibración  $\nu\text{C}-\text{O}$  del grupo éster.

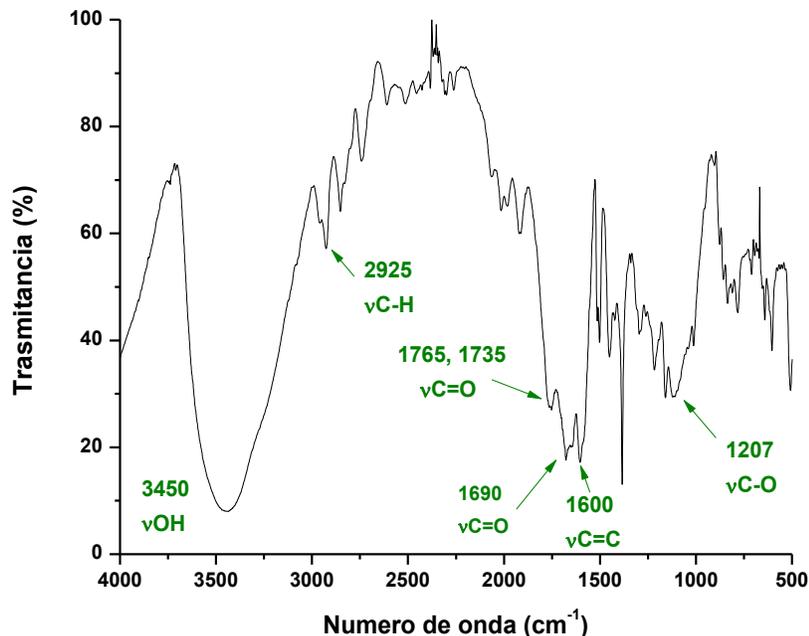
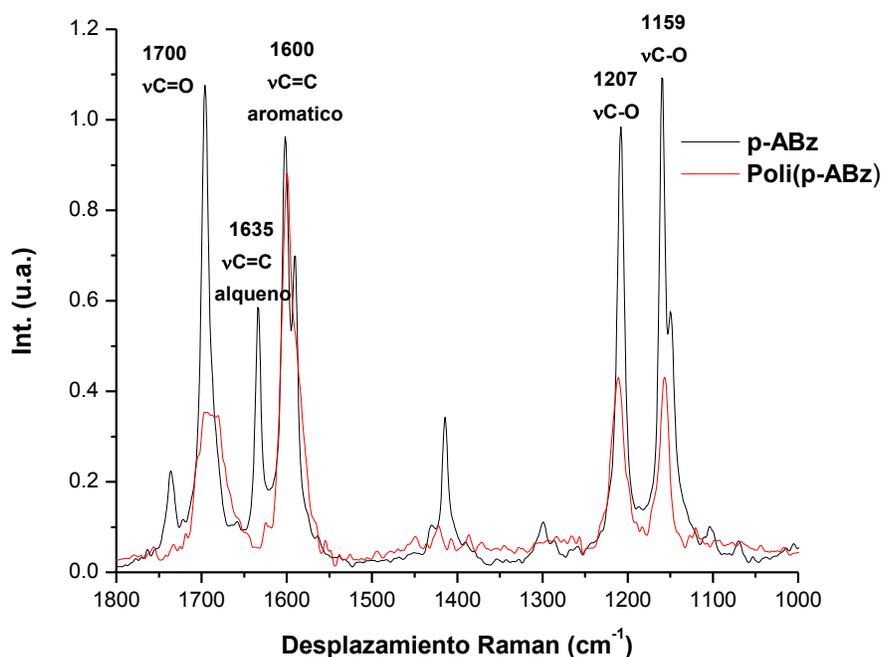


Figura 14. Espectro de FT-IR del **poli(*p*-ABz)**.

La conversión de los dobles enlaces olefínicos a enlaces sencillos en el **poli(*p*-ABz)**, fue corroborada también por espectroscopía Raman. En la **figura 15** se muestran de forma comparativa los espectros Raman del **poli(*p*-ABz)** y su respectivo monómero (***p*-ABz**). En el espectro del ***p*-ABz**, se observa una señal en  $1635\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de elongación del enlace C=C, la cual es característica de los alquenos, puede notarse que esta señal está ausente en el espectro del **poli(*p*-ABz)**, lo cual da evidencia de la polimerización del ***p*-ABz**.



**Figura 15.** Espectros Raman del ***p*-ABz** y **poli(*p*-ABz)** en el rango de  $1800$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

En la **figura 16** se muestran los espectros de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  obtenidos para el **poli(*p*-ABz)**. La **figura 16a** presenta el espectro obtenido en  $\text{DMSO-d}_6$ , el cual se compone de 5 señales anchas, como es característico de las sustancias de peso molecular elevado. La principal evidencia de la polimerización del ***p*-ABz**, son las dos señales observadas a campos altos en  $2.82$  y  $1.75\text{ ppm}$ , que integran para un total de 5 protones, las cuales corresponden a los protones de la cadena alquílica saturada del **poli(*p*-ABz)**. Así como la ausencia de las 3 señales observadas en  $6.65$ ,  $6.34$  y  $6.30\text{ ppm}$ , atribuidas a los protones vinílicos del monómero.

En el rango de 8.3 a 6.8 ppm se observan tres bandas anchas que integran para 6 protones, estas fueron asignadas a los protones aromáticos. La presencia de tres señales de protones aromáticos en lugar de dos como esperaba observarse, se atribuye a la presencia de grupos carboxilo que modifican el entorno químico de los protones aromáticos.

En el espectro del **poli(p-ABz)** se observa una señal a frecuencias altas en 10.65 ppm, de acuerdo con el desplazamiento químico observado, esta señal fue atribuida a la presencia de grupos carboxilo formados por oxidación de los grupos aldehído. Para comprobar la presencia de grupos carboxilo en el **poli(p-ABz)**, se realizó otro experimento de RMN-<sup>1</sup>H, empleando óxido de deuterio como disolvente y se añadió NaOH a la muestra. El espectro obtenido se muestra en la **figura 16b**, en el cual la señal observada en 10.65 ppm se encuentra ausente, mientras que las señales asignadas a los protones aromáticos, alquílicos y del grupo aldehído se encuentran presentes en el espectro. La ausencia de la señal en 10.65 ppm demuestra la presencia de protones ácidos, debido a que los protones del grupo carboxilo son intercambiados por iones Na<sup>+</sup> mediante una reacción de neutralización. De acuerdo a la integración de las señales observadas en el espectro obtenido para el **poli(p-ABz)**, se determinó que el porcentaje de grupos aldehído que fueron oxidados es del 32.61 %.

Como se mencionó en la sección experimental, la polimerización también se realizó utilizando tolueno como disolvente. El espectro de RMN-<sup>1</sup>H indica que se trata del mismo polímero **poli(p-ABz)** debido a la presencia de la señal en 10.63 ppm. Esto sugiere que el proceso de oxidación de los grupos aldehído no está relacionado a la naturaleza del disolvente empleado durante la polimerización. La oxidación de los grupos aldehído puede ser debida a una reacción secundaria entre los grupos aldehído y el oxígeno disuelto en el medio de reacción, la cual puede activarse por la presencia de radicales formados durante la reacción de polimerización. Finalmente la estructura propuesta para el polímero obtenido se muestra en la **figura 16**.

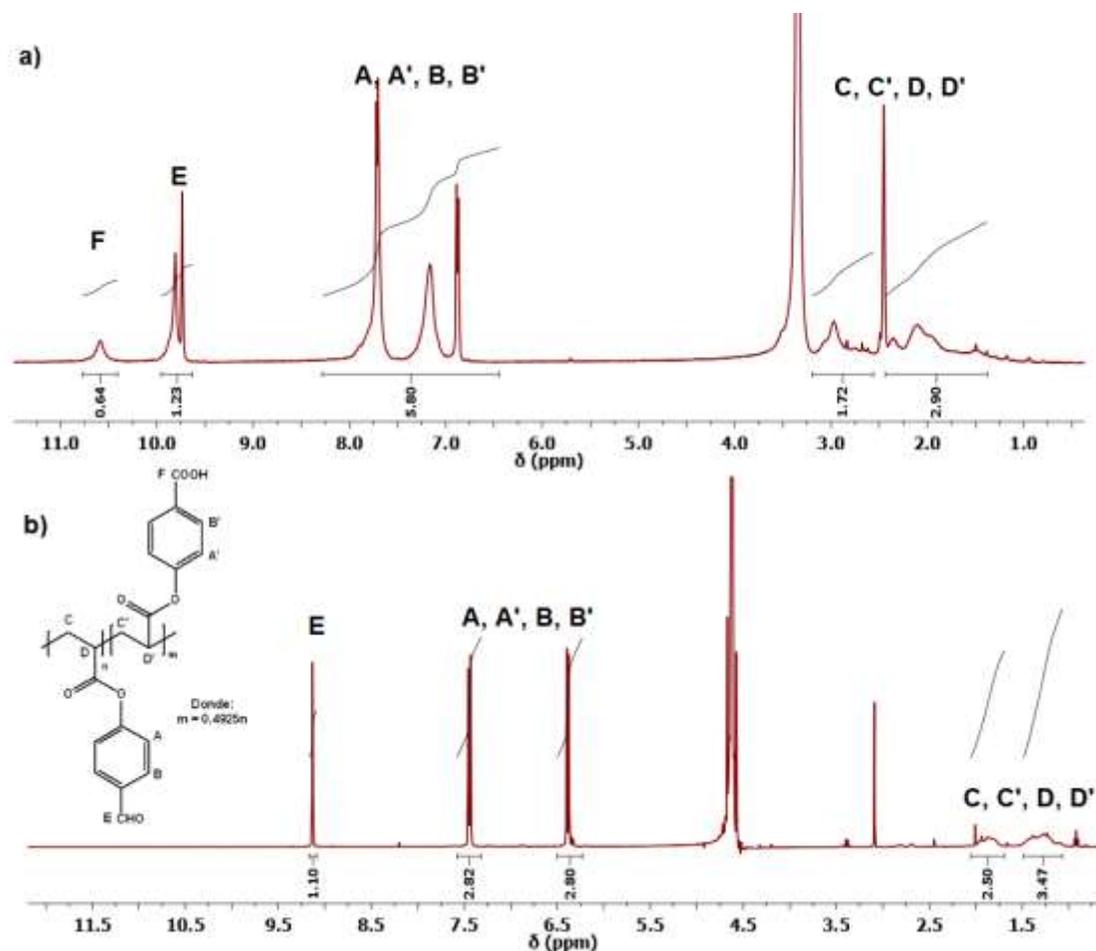


Figura 16. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de **poli(p-ABz)** en (a) DMSO-d<sub>6</sub> y (b) D<sub>2</sub>O-NaOH.

Como consecuencia de la oxidación de los grupos aldehído, la composición elemental del **poli(p-ABz)** difiere con la composición del **p-ABz**, puesto que no todas las unidades repetitivas son iguales al monómero de partida. En el **poli(p-ABz)** se observa que el porcentaje de oxígeno (29.57 %) es superior al obtenido en el **p-ABz** (27.41 %). La formación de grupos carboxilo en el **poli(p-ABz)** incrementa la cantidad de oxígeno presente en la composición elemental. Por consecuencia, también se observó una disminución en la composición porcentual de carbono e hidrógeno del **poli(p-ABz)** con respecto al **p-ABz**.

Finalmente el peso molecular obtenido por dispersión de luz es de  $M_w = 41216$  g/mol.

### 1.8.3. Caracterización estructural del (poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS).

De acuerdo a la sección experimental, la modificación química del **poli(*p*-ABz)** con ácido *o*-aminofenilsulfónico incorpora grupos *o*-fenilsulfónico al polímero unidos mediante grupos imínicos. Por lo tanto, en el espectro de absorción infrarroja (véase **figura 17**) la evidencia principal de la modificación química del **poli(*p*-ABz)** es la banda de absorción observada en  $1648\text{ cm}^{-1}$  que fue atribuida al modo de vibración de elongación del grupo imino ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ). La presencia de grupos sulfonilo en el **poli(*p*-ABz)** se demuestra mediante las bandas de absorción observadas en  $1378$  y  $615\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas fueron asignadas a los modos de vibración de elongación asimétrica  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  y elongación del enlace  $\text{C}-\text{S}$ , respectivamente. En el espectro también puede observarse una banda de absorción en  $2923\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de elongación del enlace carbono-hidrógeno característica de los alcanos, y que es debida a la cadena hidrocarbonada que forma el esqueleto del polímero. Al observar el espectro, es posible detectar que la modificación química de los grupos aldehído del **poli(*p*-ABz)** ha sido parcial, ya que en  $1710\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de absorción correspondiente al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  de aldehído, la cual también es observable en el espectro del **poli(*p*-ABz)**. El espectro también muestra la banda de absorción atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  del grupo carboxilo ( $1756\text{ cm}^{-1}$ ) misma que también se observa en el espectro del **poli(*p*-ABz)**.

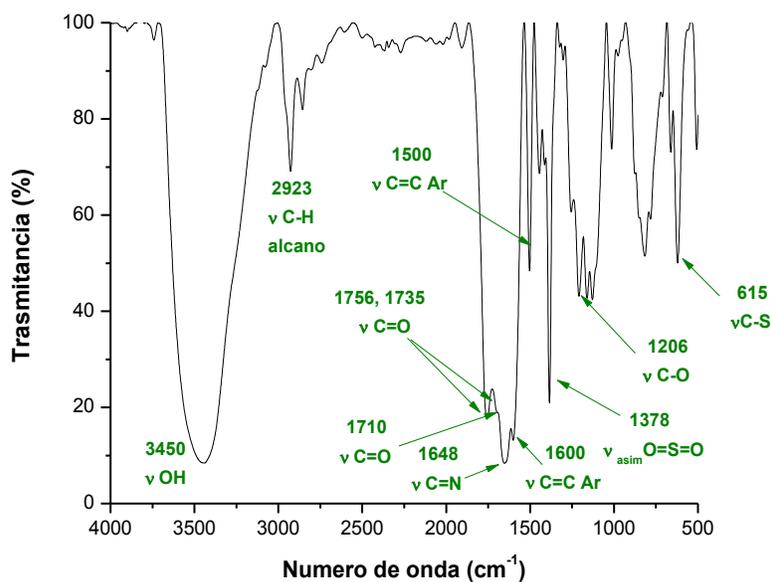
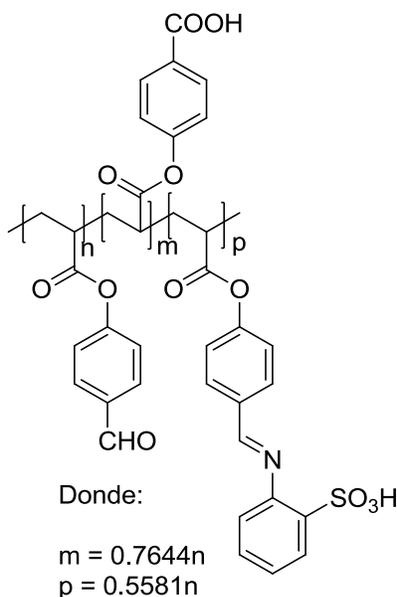


Figura 17. Espectro de FT-IR del **poli(p-ABz) mod o-AAFS**.

De los resultados obtenidos por ICP, se determinó que el **poli(p-ABz) mod o-AAFS** contiene 2.35 % de azufre en su composición. A partir de esta información se calculó que el **poli(p-ABz) mod o-AAFS** fue obtenido con un 24.38 % de modificación química. Esta información sumada a los datos obtenidos por RMN-<sup>1</sup>H sobre el porcentaje de oxidación del **poli(p-ABz)**, permite estimar que el 24.38 % de las unidades repetitivas del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** contienen el grupo fenil sulfónico, mientras que el 32.61 % contienen el grupo fenil carboxílico, y finalmente el 43.01 % de las unidades repetitivas contienen el grupo fenil aldehído. La estructura propuesta para este polielectrolito se muestra en la **figura 18**.



**Figura 18.** Estructura propuesta para el **poli(p-ABz) mod o-AAFS**.

El porcentaje de modificación química juega un papel importante en la solubilidad del polímero obtenido. Al aumentar el porcentaje de modificación química la solubilidad del polímero disminuye. El polímero obtenido con un 24.38% de modificación presenta solubilidad suficiente para su uso en la formación y estabilización de nanopartículas metálicas y como agente floculante, dos de las aplicaciones de interés para este trabajo.

Finalmente, se estimó el peso molecular del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** a partir del peso molecular del **poli(p-ABz)** y del porcentaje de modificación, obteniéndose un peso molecular  $M_w = 49314$  g/mol. Esto suponiendo que no se produjo la ruptura de las cadenas poliméricas durante la reacción de modificación.

#### 1.8.4. Caracterización estructural del (poli(p-ABz) mod p-AAFS).

Al igual que en la modificación química con ácido *o*-aminofenilsulfónico, se espera la formación de grupos imínicos en la estructura química del polímero después de la modificación química con *p*-aminofenilsulfónico. La formación de los grupos imínicos es evidente de acuerdo a las observaciones realizadas por espectroscopía de absorción infrarroja (véase **figura 19**). En  $1665\text{ cm}^{-1}$  se observa

una banda de absorción atribuida al modo de vibración de elongación del grupo imino ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), y constituye la principal evidencia de la modificación química del **poli(*p*-ABz)**. Al igual que en el caso del **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, la presencia de grupos sulfonilo queda confirmada por las bandas de absorción presentes en 1377, 1170 y 615  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos de vibración de elongación asimétrica y simétrica del grupo  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ , y al modo de vibración de elongación del enlace C-S respectivamente. Este polímero también fue obtenido con un grado de modificación parcial, pues en 1710  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda de absorción atribuida a la vibración de elongación del grupo carbonilo, la cual proviene de los grupos aldehído que no reaccionaron durante la modificación química. En el espectro de absorción infrarroja del **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**, también se observa una banda de absorción atribuida a la vibración de elongación  $\text{C}=\text{O}$  del carbonilo de ácido carboxílico (1756  $\text{cm}^{-1}$ ), así como la banda de absorción presente en 2922  $\text{cm}^{-1}$ , que fue atribuida al modo de vibración de elongación C-H, y que proviene de la cadena hidrocarbonada del esqueleto del **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**.

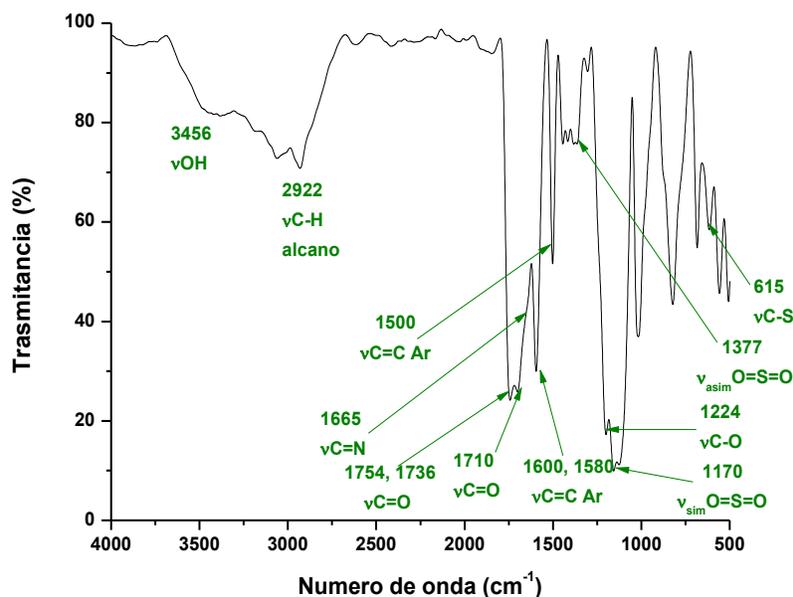
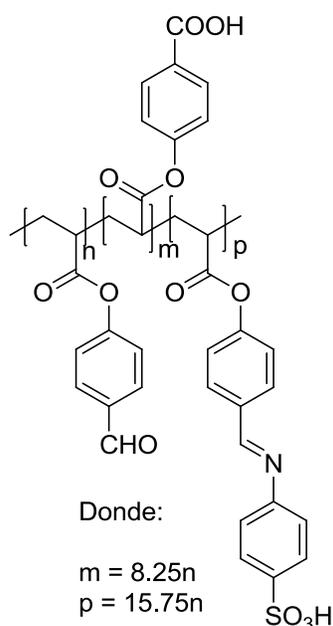


Figura 19. Espectro de FT-IR del **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**.

Mediante ICP se determinó que el contenido de azufre en la composición elemental del **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** es del 6.58 %, que corresponde a un 63.35 % de modificación química. El contenido de unidades repetitivas con el grupo fenil carboxílico es del 32.61 % (al igual que para el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**) y 4.04 % de las unidades repetitivas permanecen sin modificar. La estructura propuesta para este polielectrolito se muestra en la **figura 20**. Basados en estos datos y considerando el peso molecular del **poli(*p*-ABz)**, se estima que el peso molecular del **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** es  $M_w = 76176$  g/mol.



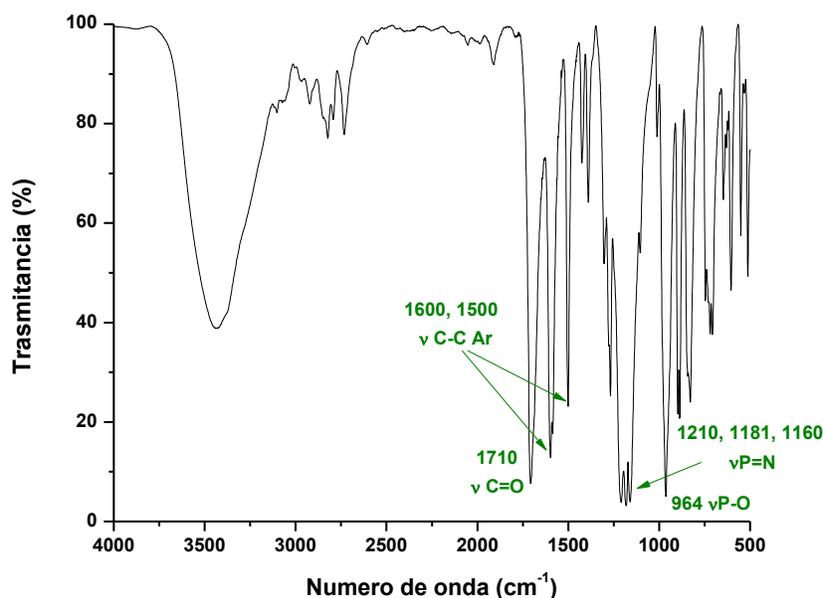
**Figura 20.** Estructura propuesta para el **polímero III**.

El **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** presenta mayor porcentaje de modificación química que el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, debido a que no existe impedimento estérico sobre el grupo amino en el ácido 4-aminofenilsulfónico. Al igual que en el caso del **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, el grado de modificación obtenido en el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** permite obtener solubilidad suficiente para su uso en la formación y estabilización de nanopartículas metálicas y como agente floculante. Aun cuando el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** presenta un porcentaje de modificación mayor que el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, este mostró ser más soluble, debido a que no se establecen puentes de hidrógeno intramoleculares, como ocurre en el

poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS debido a la posición del grupo sulfonilo en *orto*- con respecto a C=N.

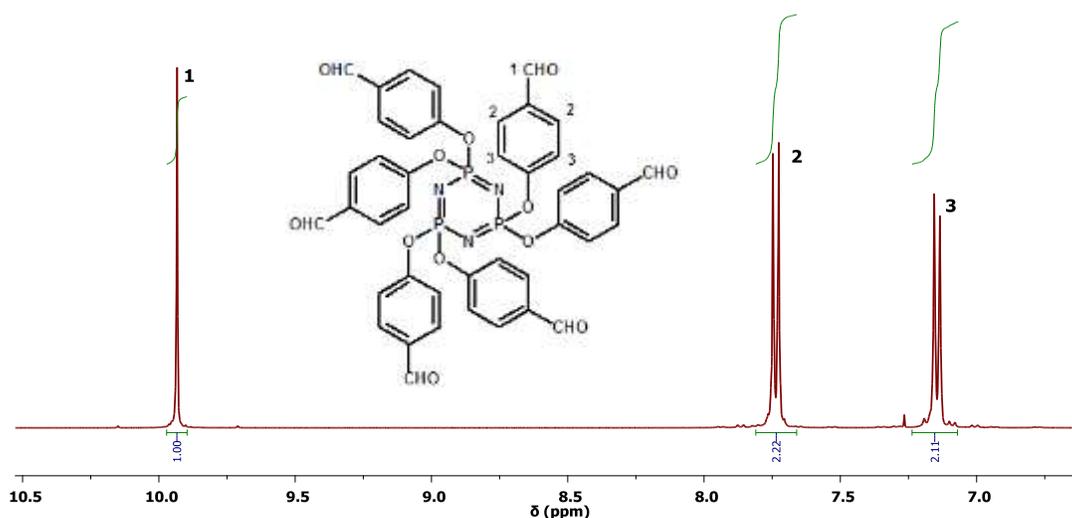
### 1.8.5. Caracterización estructural H-4-FFCTP

En **figura 21** se muestra el espectro de absorción infrarroja del compuesto **H-4-FFCTP**. De acuerdo a la sección experimental, el compuesto **H-4-FFCTP** es un ciclotrifosfaceno con grupos fenoxi unidos a los átomos de fósforo del heterociclo. Por lo tanto la principal evidencia de la formación del **H-4-FFCTP**, es la banda de absorción observada en  $964\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la vibración de elongación del enlace P-O. En el espectro también se pueden observar tres bandas de absorción en  $1210$ ,  $1181$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a las vibraciones de elongación del enlace P=N del anillo fosfaceno. La banda de absorción presente en  $1710\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida al modo de vibración de elongación del carbonilo del grupo aldehído. Finalmente las bandas de absorción observadas en  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas al modo de vibración de elongación del enlace C=C del anillo aromático.



**Figura 21.** Espectro de FT-IR del **H-4-FFCTP**.

En la **figura 22** se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del **H-4-FFCTP**. El espectro se compone de 3 señales que integran para un total de 30 protones. A campos bajos se observa una señal simple a 9.94 ppm, que fue atribuida a los protones del grupo aldehído y que integra para 6 protones. Los protones aromáticos se encuentran entre 7.8 y 7.0 ppm, en dos señales dobles, las cuales se encuentran a 7.74 y 7.13 ppm respectivamente, cada una de las cuales integra para 12 protones en total (véase **tabla 6**).



**Figura 22.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del **H-4-FFCTP** en CDCl<sub>3</sub> en el rango de 10.5 a 6.5 ppm.

**Tabla 6.** Asignación de las señales del espectro de RMN-<sup>1</sup>H del **H-4-FFCTP**.

Desplazamiento químico $\delta$ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento $J_{H-H}$ (Hz)	Asignación
<b>9.94</b>	1	s	---	-CHO (H-1)
<b>7.74</b>	2	d	8.59	Ar (H-2)
<b>7.13</b>	2	d	8.52	Ar (H-3)

En la **figura 23** se muestra el espectro de RMN-<sup>13</sup>C correspondiente al compuesto **H-4-FFCTP**, en este se observan 5 señales que coinciden con los 5 tipos de carbonos presentes en la molécula. La señal observada en 197.17 ppm

se asignó a los carbonos del grupo carbonilo. La señal presente en 154.24 ppm se asignó a C3 debido a que se encuentra unido al átomo de oxígeno. La señal observada en 131.14 ppm se asignó a los carbonos aromáticos unidos al grupo carbonilo. Finalmente las señales observadas en 133.48 y 120.96 ppm corresponden a los carbonos del anillo aromático.

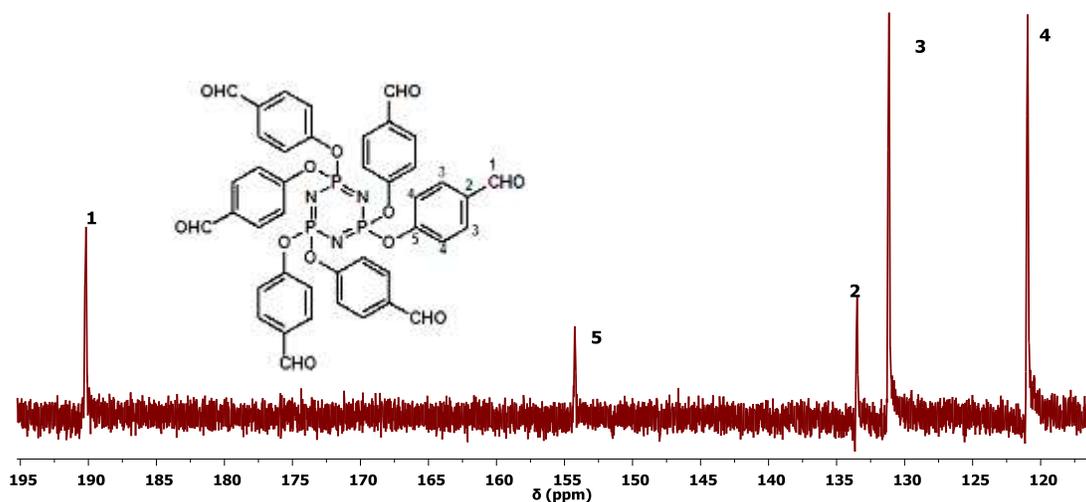


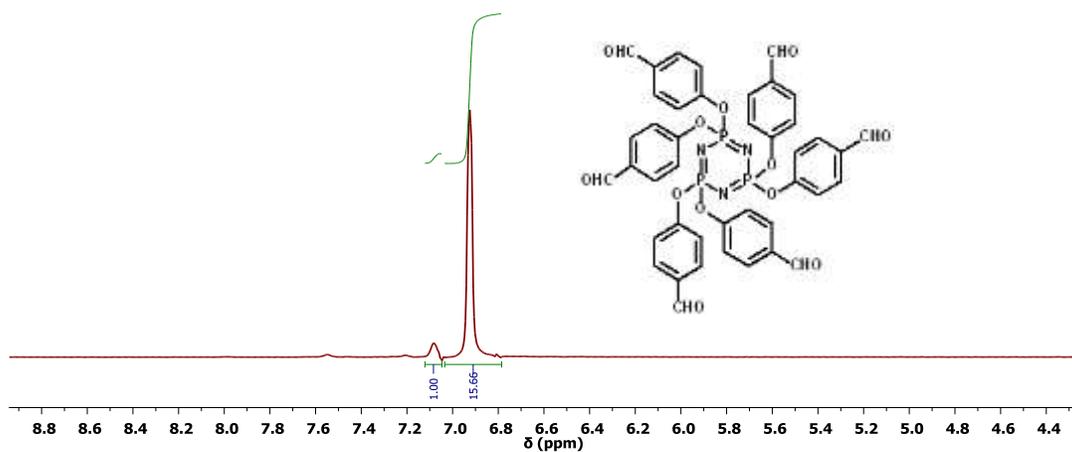
Figura 23. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C del **H-4-FFCTP** en CDCl<sub>3</sub> en el rango de 195 a 115 ppm.

Tabla 7. Asignación de las señales del espectro de RMN-<sup>13</sup>C del compuesto **H-4-FFCTP**.

Desplazamiento químico $\delta$ (ppm)	Asignación
<b>197.17</b>	C=O (C-1)
<b>154.24</b>	Ar (C-5)
<b>133.48</b>	Ar (C-2)
<b>131.14</b>	Ar (C-3)
<b>120.96</b>	Ar (C-4)

En la **figura 24** se muestra el espectro de RMN-<sup>31</sup>P del compuesto **H-4-FFCTP**. En el espectro pueden observarse claramente dos señales en 7.07 y 6.92 ppm. La presencia de dos tipos de átomos de fósforo dentro del espectro, indica que la sustitución de átomos de cloro por grupos fenoxi sobre el anillo fosfaceno,

no ha sido completa para un pequeño porcentaje de moléculas, lo cual no es detectable mediante RMN-<sup>1</sup>H. La señal observada en 7.07 fue asignada a los átomos de fósforo que presentan sustitución incompleta, y que por consecuencia aún están enlazados a átomos de cloro. El cloro por ser un elemento más electronegativo que el oxígeno, produce mayor grado de desprotección sobre el átomo de fósforo, y por tanto las señales relacionadas a los átomos de fósforo enlazados a cloro, son observadas a campos más bajos. Por su parte, la señal observada en 6.92 ppm fue asignada a los átomos de fósforo, enlazados a dos grupos fenoxi, y que por tanto presentan sustitución completa de los átomos de cloro. Es notable que esta última señal posee una intensidad mucho mayor que la presente en 7.07 ppm, indicando que las moléculas hexasustituidas con grupos fenoxi son el producto mayoritariamente obtenido. Un análisis más detallado de este aspecto, mediante la cuantificación del área bajo la curva de ambas señales, indica que el 94 % de los átomos de fósforo presentan sustitución completa, mientras que sólo un 6 % del total de átomos de fósforo, presenta sustitución parcial. Basados en estas estimaciones se tiene que la molécula hexasustituida por grupos fenoxi, corresponde a un 93.9 % del producto total obtenido.



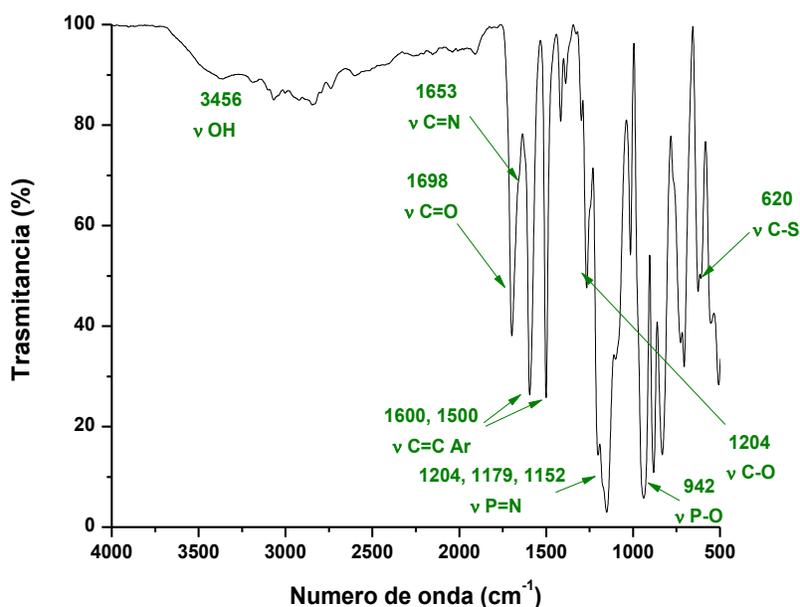
**Figura 24.** Espectro de RMN-<sup>31</sup>P del **H-4-FFCTP** en CDCl<sub>3</sub> en el rango de 8.9 a 4.3 ppm.

La composición elemental del **H-4-FFCTP** encontrada por análisis elemental es 58.35% de carbono, 3.52% de hidrógeno y 4.52% de nitrógeno.

Estos valores son acordes con la composición teórica del **H-4-FFCTP** e indican que este compuesto fue obtenido con una pureza del 99.65%.

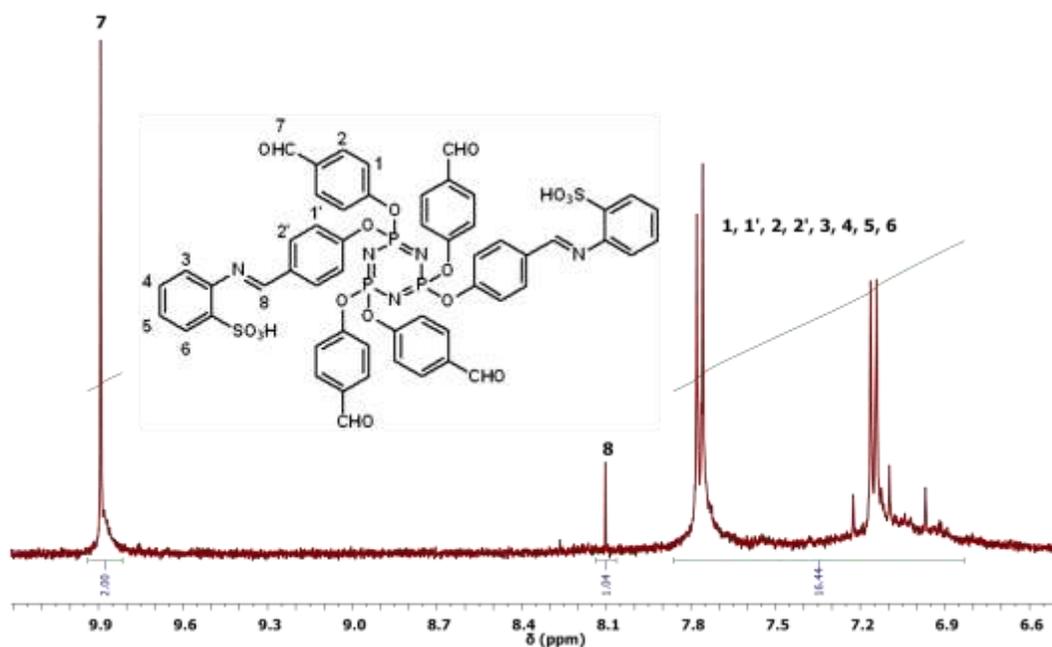
### 1.8.6. Caracterización estructural del **BoASIM**

En la **figura 25** se muestra el espectro de absorción infrarroja del **BoASIM**. La principal evidencia de la formación del este compuesto, está dada por la banda de absorción observada en  $1653\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo de vibración de elongación del grupo imino ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ). En el espectro también se observa una banda de absorción, debida a la vibración de elongación de grupo carbonilo ( $1698\text{ cm}^{-1}$ ) de los aldehídos que no reaccionaron. Las bandas de absorción presentes en  $1204$ ,  $1179$  y  $1152\text{ cm}^{-1}$  fueron atribuidas a las vibraciones de los enlaces  $\text{P}=\text{N}$  del anillo fosfaceno, mientras que las bandas observadas en  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a la vibración de elongación  $\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático. Finalmente en  $942\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de absorción atribuida a la vibración de elongación del enlace fósforo-oxígeno ( $\nu\text{P}-\text{O}$ ) que confirma la obtención del ciclofosfaceno sustituido con grupos orgánicos.



**Figura 25.** Espectro de FT-IR el **BoASIM**.

En la **figura 26** se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **BoASiM**. La principal evidencia de la formación de este compuesto, es la señal simple observada en 8.11 ppm que fue atribuida al protón del grupo imino, la cual integra 1 protón. A campos bajos se observa una señal simple en 9.88 ppm, que fue asignada a los protones del grupo aldehído y que integra dos protones. En el rango de 7.85 a 6.40 ppm se observan señales en forma de bandas anchas que fueron atribuidas a los protones aromáticos, la integración de estas señales es de 16 protones. De acuerdo con los valores de las integrales, se observa que existen dos protones de aldehído por cada protón imínicos. Por lo tanto, el producto obtenido contiene en su estructura dos grupos imino y cuatro grupos aldehído. Esta suposición es concordante con la el valor de la integral de los protones aromáticos.

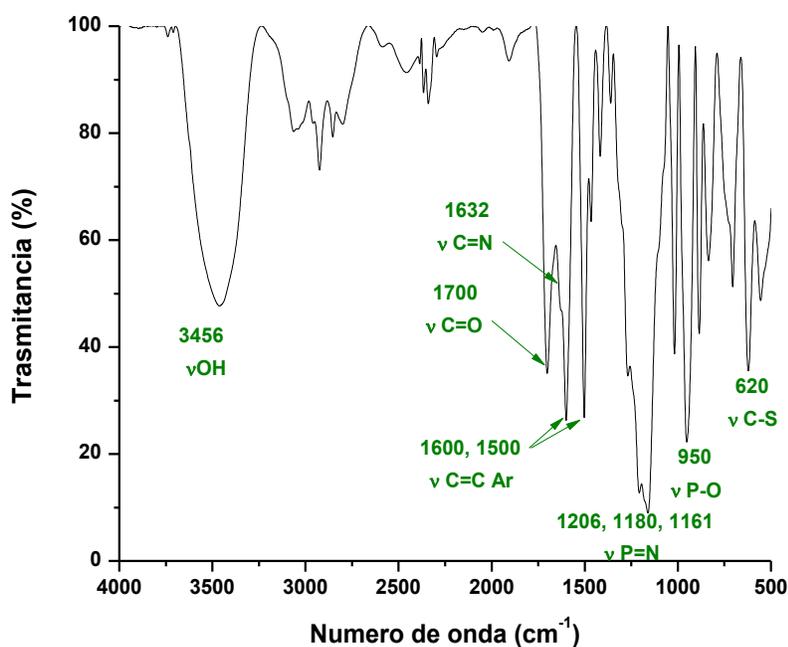


**Figura 26.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto BoASiM en DMSO-d<sub>6</sub> en el rango de 10 a 6.5 ppm.

### 1.8.7. Caracterización estructural del ToASiM

En la **figura 27** se muestra el espectro de absorción infrarroja del **ToASiM**. La principal evidencia de la formación de este compuesto, al igual que para el

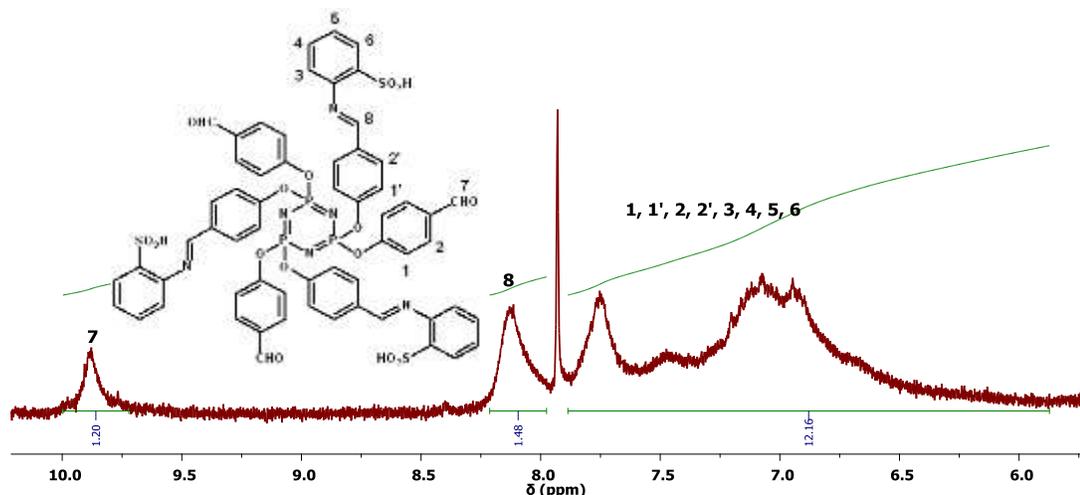
**BoASIM**, es la banda de absorción observada en  $1632\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al modo de vibración de elongación del grupo imino. La banda de absorción presente en  $1700\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración de elongación del grupo carbonilo, esta indica que en el **ToASIM** se produjo sustitución parcial de los grupos aldehído a imino. La presencia del anillo fosfaceno se demuestra por las bandas de absorción observadas en  $1206, 1180\text{ y }1161\text{ cm}^{-1}$ , las cuales fueron atribuidas a la vibración de elongación P=N.



**Figura 27.** Espectro de FT-IR del **ToASIM**.

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  del **ToASIM** se muestra en la **figura 28**. Este espectro se compone de 4 señales, las cuales aparecen en forma de bandas anchas, como es característico en las sustancias de alto peso molecular. Las señales observadas en 9.88 y 8.11 ppm fueron asignadas a los protones de los grupos aldehído e imino respectivamente. Las integrales de estas dos señales nos indican que por cada protón de aldehído existe un protón imínico, por lo cual el producto obtenido corresponde a la molécula trisustituida con grupos imínicos.

Los protones aromáticos se observan dentro de una señal muy ancha en el rango de 7.85 a 6.40 ppm, la cual integra para 12 protones, que corresponde a la integración promedio esperada para una molécula trisustituida.



**Figura 28.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del **ToASIM** en DMSO-d<sub>6</sub> en el rango de 10.4 a 6.2 ppm.

### 1.8.8. Caracterización estructural HoASIM

El espectro de absorción infrarroja del **HoASIM** se muestra en la **figura 29**. La banda de absorción presente en 1631 cm<sup>-1</sup> fue asignada a la vibración de elongación del grupo imino ( $\nu$ C=N), y constituye la principal evidencia de la obtención del **compuesto V**. La banda de absorción correspondiente a la vibración  $\nu$ C=O del grupo aldehído se encuentra ausente en el espectro, demostrando que se obtuvo el producto hexasustituido. Las bandas de absorción observadas en 1206, 1180 y 1161 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de elongación de los enlaces P=N del anillo fosfaceno, mientras que las observadas en 1600 y 1500 cm<sup>-1</sup> fueron atribuidas a la vibración de elongación del enlace C=C en el anillo aromático. Finalmente la presencia de grupos sulfonilo en el compuesto, es evidente a través de la banda de absorción observada en 615 cm<sup>-1</sup> atribuida a la vibración  $\nu$ C-S.

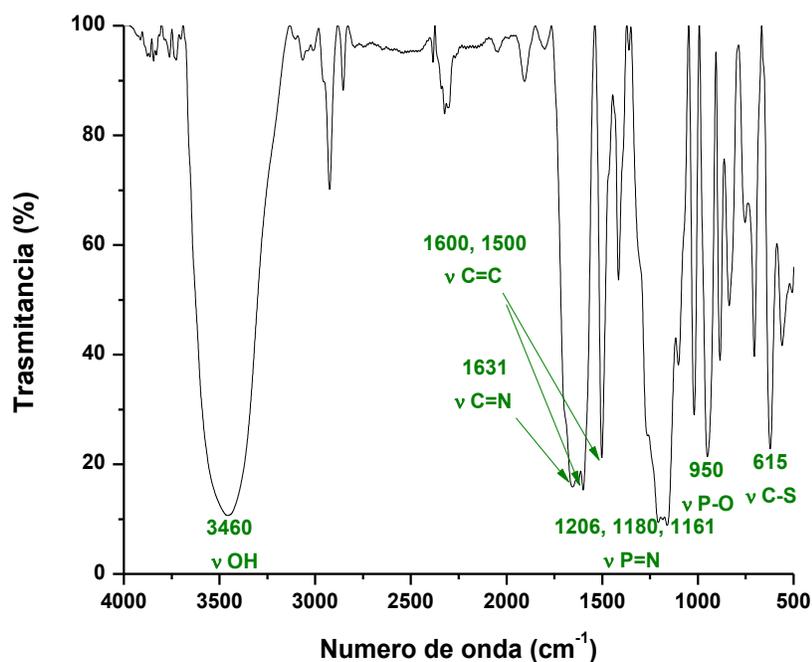


Figura 29. Espectro de FT-IR del HoASIM.

El HoASIM no fue caracterizado mediante RMN-1H debido a su solubilidad limitada.

### 1.8.9. Caracterización estructural del TpASIM

La figura 30 muestra el espectro de absorción infrarroja del TpASIM. La principal evidencia de la obtención de este compuesto está dada por la banda de absorción observada en  $1631\text{ cm}^{-1}$ , la cual fue asignada a la vibración de elongación del grupo imino ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ). La presencia del anillo fosfaceno fue confirmada por la presencia de las bandas de absorción observadas en  $1206$ ,  $1180$  y  $1161\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la vibración de elongación de los enlaces  $\text{P}=\text{N}$  del anillo fosfaceno. Por su parte las bandas de absorción observadas en  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  fueron atribuidas a la vibración de elongación del enlace  $\text{C}=\text{C}$  en el anillo aromático. La banda de absorción observada en  $1710\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de elongación del grupo carbonilo ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), debida a los grupos aldehído que no reaccionaron con el ácido *p*-aminofenil sulfónico. Finalmente, la presencia

de grupos sulfonilo en el compuesto, fue comprobada mediante la banda de absorción observada en  $611\text{ cm}^{-1}$  atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C-S}$ .

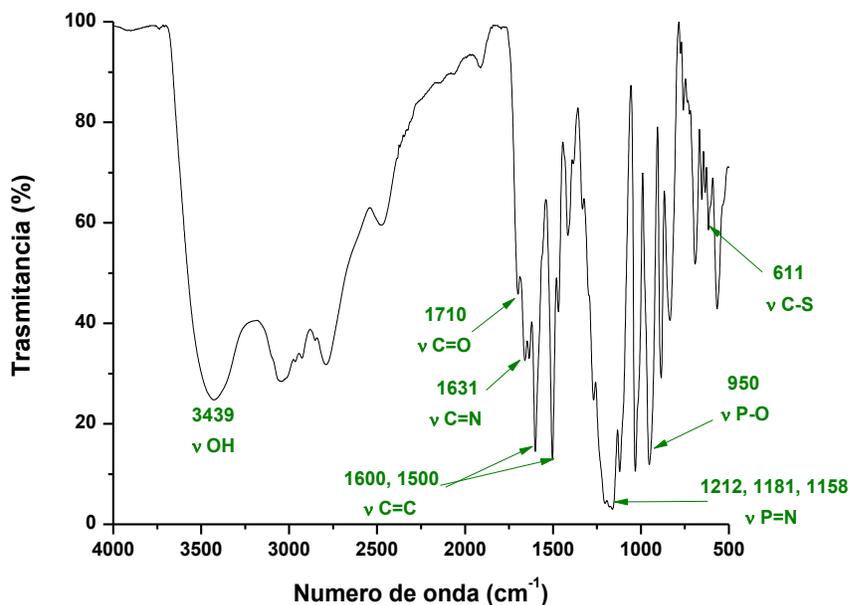


Figura 30. Espectro de FT-IR del **TpASIM**.

En la **figura 31** se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del **TpASIM**. En el espectro pueden observarse dos señales simples en 9.8 y 8.35 ppm, que fueron atribuidas a los protones de los grupos aldehído e imino respectivamente. La presencia de este tipo de protones indica que la molécula obtenida no fue sustituida en los seis sitios reactivos presentes. La integración de estas dos señales muestra que por cada dos protones del grupo imino, existe un protón de aldehído en la molécula del **TpASIM**, esto significa que el producto obtenido contiene 4 grupos imino y dos grupos aldehído. A campos más altos el espectro muestra una señal múltiple asignada a los protones aromáticos, esta señal forma una banda ancha en el rango de 8.0 a 5.5 ppm que integra 20 protones. Este valor coincide con el valor esperado para la molécula tetrasustituida.

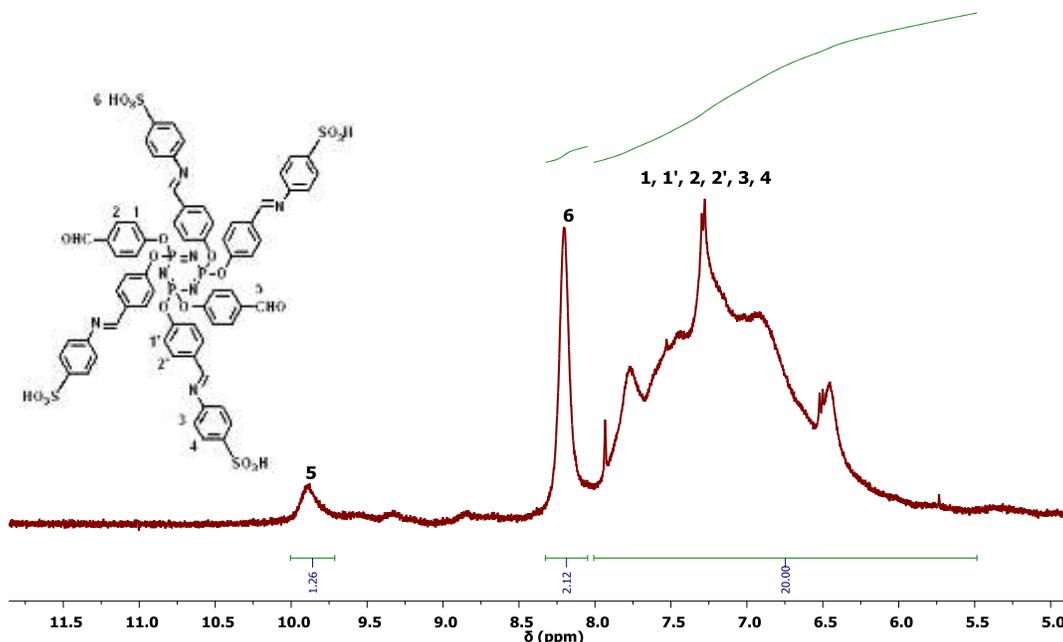
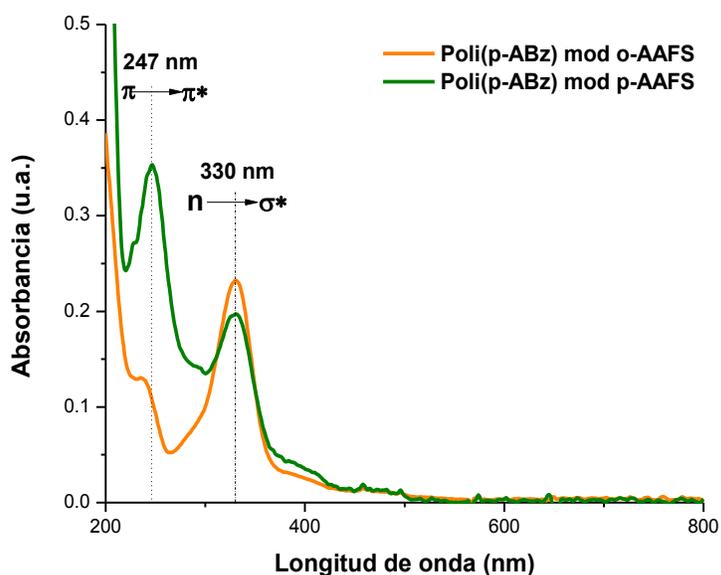


Figura 31. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del **TpASIM** en DMSO-d<sub>6</sub> en el rango de 11.5 a 5 ppm.

#### 1.8.10. Propiedades ópticas en solución

En la **figura 32** se muestran los espectros de absorción UV-Vis de los polielectrolitos **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. En ambos espectros se observan dos bandas de absorción bien diferenciadas. A longitudes de onda cortas se observa una banda de absorción en 235 y 247 nm para los polielectrolitos **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS** respectivamente, la cual fue atribuida a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A longitudes de onda mayores se puede observar una banda de absorción en 330 nm en ambos espectros, y que fue asignada a la transición  $n \rightarrow \sigma^*$ . En el espectro del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** la señal observada en 330 nm es más intensa que la señal localizada en 235 nm. Mientras que para el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, la señal observada en 247 nm es más intensa que la observada en 330 nm. La variación en la intensidad relativa de las señales está relacionada con el porcentaje de modificación química de cada polímero. El grupo imino es un cromóforo fuerte que contribuye a la absorción de radiación UV-Vis mediante transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Además, después de la modificación química se incrementa la cantidad de anillos

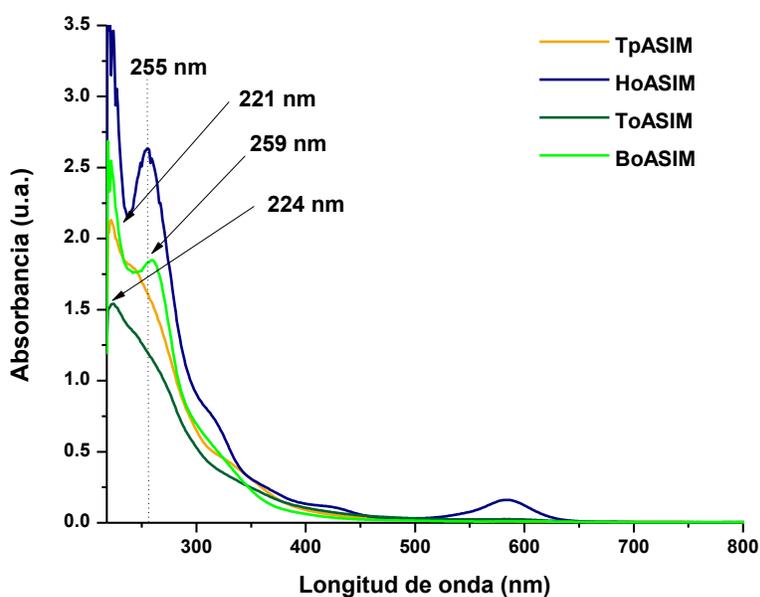
aromáticos presentes en los polielectrolitos, lo cual también incrementa la probabilidad de que ocurran transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Por su parte, las transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ , son debidas en gran parte, a la contribución de los pares de electrones libres presentes en los carbonilos de los grupos aldehído y ácido carboxílico, contenidos en ambos polímeros. De este modo, la intensidad relativa mayor en las señales observadas a longitudes de onda corta (247 nm), sugiere la presencia de un porcentaje de grupos imino mayor y por lo tanto, un mayor porcentaje de modificación química, tal como se observa en el espectro del **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. El caso inverso corresponde a una intensidad relativa mayor de las señales observadas a longitudes de onda larga (330 nm), lo cual es indicio de un porcentaje menor de modificación química sobre el polielectrolito, y que corresponde al caso del **poli(p-ABz) mod o-AAFS**.



**Figura 32.** Espectros de UV-Vis de los **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS**.

La **figura 33** muestra los espectros de absorción UV-Vis de los macroelectrolitos **BoASIM**, **ToASIM**, **HoASIM** y **TpASIM**, observándose similitudes entre sí debido a que todos los compuestos contienen el mismo tipo de cromóforos. En los espectros pueden observarse bandas de absorción, en el rango de 220 a 500 nm aproximadamente. Los valores de absorbancia máxima se

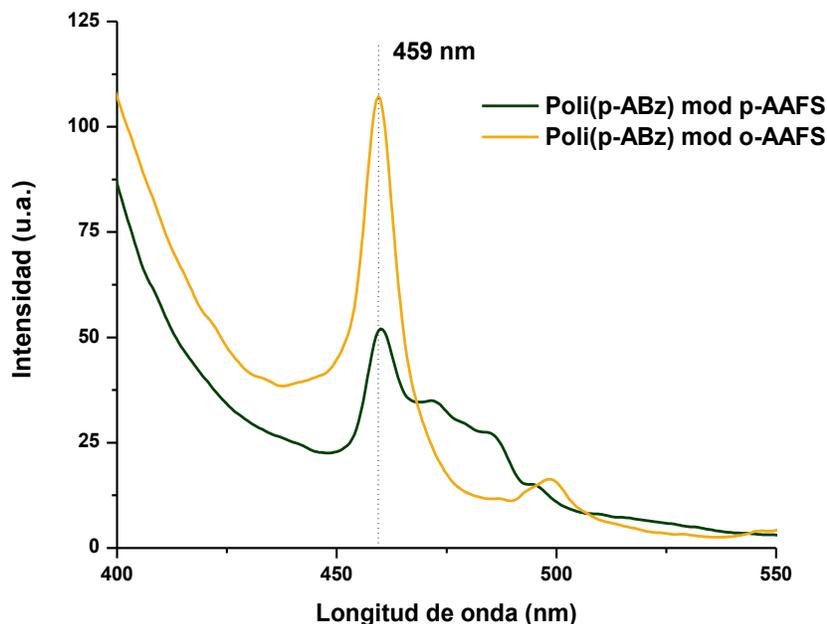
encuentran dentro del intervalo de 220 a 260 nm y fueron atribuidos a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$ . El coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) fue calculado a la longitud de onda de absorbancia máxima ( $\lambda_{\max}$ ), obteniéndose en todos los casos valores por encima de los 150 000  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , estos valores de  $\epsilon$  se consideran sumamente elevados, e indican una alta probabilidad de que existan transiciones electrónicas dentro de las moléculas de **BoASIM**, **ToASIM**, **HoASIM** y **TpASIM**; así como una alta eficiencia en la absorción de radiación UV. Los valores de la brecha energética óptica obtenidos a partir de los espectros de UV-Vis se encuentran en el rango 2.72 a 3.08 eV, indicando que los macroelectrolitos **BoASIM**, **ToASIM**, **HoASIM** y **TpASIM** pueden tener propiedades semiconductoras.



**Figura 33.** Espectros de UV-Vis de los compuestos **BoASIM**, **ToASIM**, **HoASIM** y **TpASIM**.

En la **figura 34** se muestran los espectros de fluorescencia de los polielectrolitos **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. Ambos espectros presentan una banda de emisión en 459 nm que corresponde a la región espectral del azul. El rendimiento cuántico relativo de fluorescencia para los

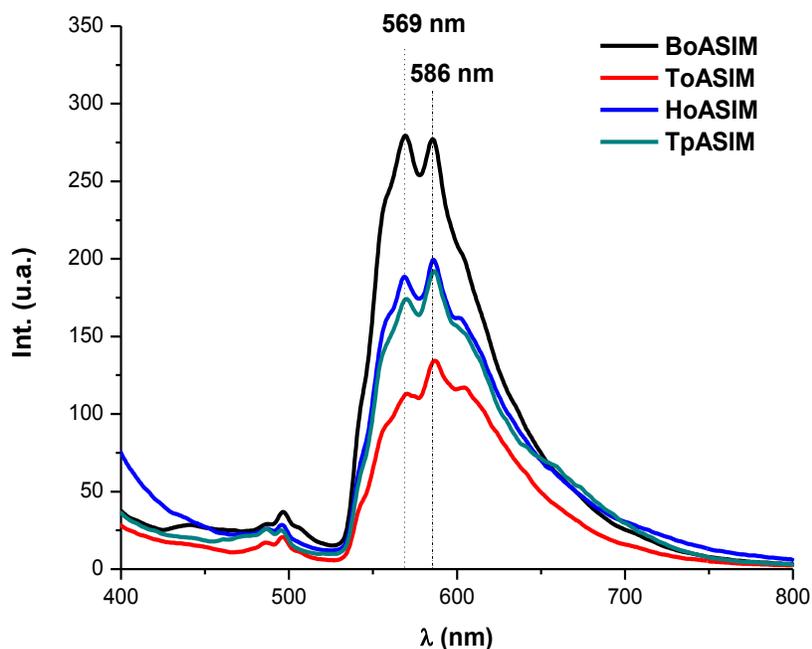
polielectrolitos **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS** es de 0.04 y 0.03 respectivamente.



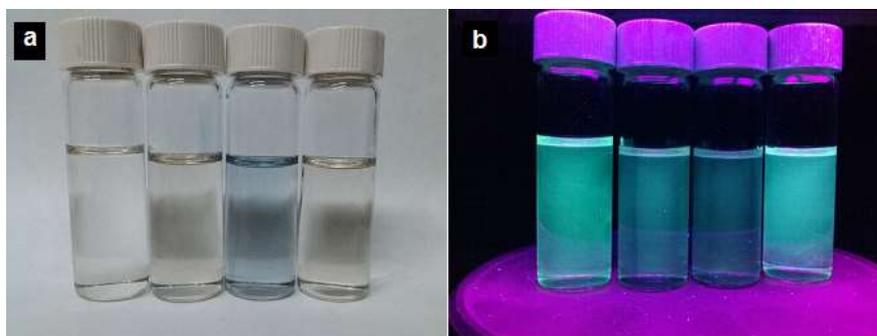
**Figura 34.** Espectros de fluorescencia de los polímeros **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS**.

En la **figura 35** se muestran los espectros de fluorescencia de los macroelectrolitos **BoASIM**, **ToASIM**, **HoASIM** y **TpASIM**. Al igual que en el caso de los espectros de UV-Vis, puede notarse que existe similitud entre los espectros. En todos los casos se observan bandas de emisión en el rango de 530 a 800 nm aproximadamente, y cuyos valores de intensidad máxima se encuentran en 569 nm para el **BoASIM** y 586 nm para el resto de los compuestos. Esto nos indica que la mayor intensidad de luz emitida como fluorescencia por estos compuestos se encuentra en la región espectral del amarillo, aunque la emisión total contiene una mezcla de longitudes de onda, que abarcan desde el verde hasta el rojo. Para los 4 compuestos se detectó que existen valores muy elevados de desplazamiento Stokes (del orden de 310 a 362 nm), lo cual indica que existe una importante pérdida de energía en los procesos de relajación electrónica, causada por fenómenos no radiativos, favorecidos por la presencia de grupos fuertemente

polarizados como los sulfonilos, que permiten la interacción con el etilenglicol empleado como disolvente. Las pérdidas de energía por procesos no radiativos, explican los valores bajos de rendimiento cuántico de fluorescencia obtenidos para todos los compuestos, los cuales se encuentran por debajo de 0.38, valor que corresponde al rendimiento cuántico calculado para el **BoASIM**. En la **figura 36** se muestran las soluciones de los macroelectrolitos observadas bajo luz visible y luz UV, puede notarse que las soluciones de los macroelectrolitos con valores más altos de rendimiento cuántico presentan mayor intensidad de emisión fluorescente a simple vista. Los datos espectrales obtenidos de los polielectrolitos y macroelectrolitos se muestran en la **tabla 8**.



**Figura 35.** Espectros de fluorescencia de los compuestos **BoASIM**, **ToASIM**, **HoASIM** y **TpASIM**.



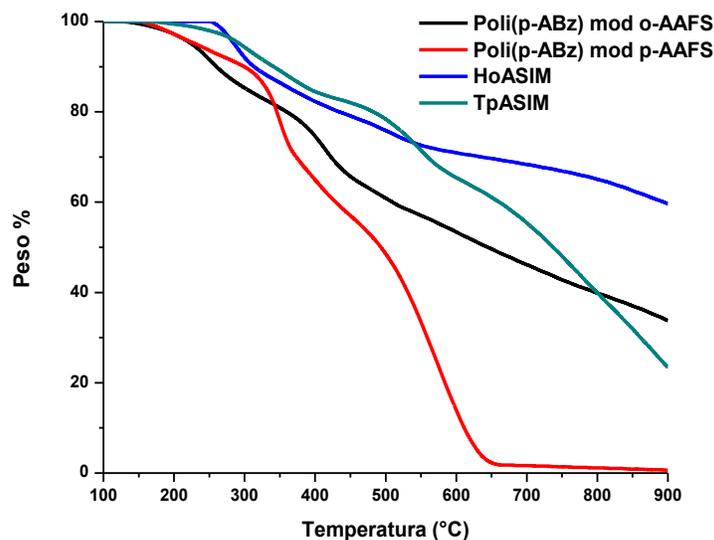
**Figura 36.** De izquierda a derecha, soluciones  $5 \times 10^{-5}$  M de los compuestos **BoASIM**, **ToASIM**, **HoASIM** y **TpASIM** en etilenglicol, a) observadas bajo luz visible, b) observadas bajo luz UV (354 nm).

**Tabla 8.** Propiedades ópticas los materiales analizados.

	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	${}^a E_g^{\text{opt}}$ (eV)	$\lambda_{\text{emi}}$ (nm)	Desplazamiento Stokes (nm)	$\phi$
<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>o</i>-AAFS</b>	330	---	3.07	383	53	0.04
<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>p</i>-AAFS</b>	247	---	3.04	676	429	0.03
<b>BoASIM</b>	259	184891	2.85	569	310	0.38
<b>ToASIM</b>	224	154139	2.98	586	362	0.22
<b>HoASIM</b>	221	263395	2.91	586	365	0.23
<b>TpASIM</b>	255	161911	2.73	586	331	0.29

### 1.8.11. Análisis térmico

Las propiedades térmicas de los polielectrolitos **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** y **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**, y de los macroelectrolitos **HoASIM** y **TpASIM**, fueron analizadas mediante DSC y TGA. La **figura 37** muestra los termogramas de TGA de los polímeros **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** y **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** y de los compuestos **HoASIM** y **TpASIM**.



**Figura 37.** Termogramas de TGA de los polielectrolitos y macroelectrolitos.

De los termogramas puede deducirse que la posición del grupo sulfonilo en el anillo aromático tiene una fuerte repercusión en la estabilidad térmica. Tanto el polímero como el organofosfaceno con grupos sulfonilo en posición *orto*- sobre el anillo aromático, poseen mayor estabilidad térmica que sus respectivos isómeros con el grupo sulfonilo en posición *para*-. Este incremento en la estabilidad térmica puede estar relacionado con la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, entre el  $-OH$  de grupo sulfonilo y el nitrógeno del grupo imino. La presencia del anillo fosfaceno también tiene un efecto importante en la estabilidad térmica, pues los compuestos **HoASIM** y **TpASIM** presentan mayor estabilidad térmica que sus respectivos análogos poliméricos. Se ha reportado que el anillo fosfaceno puede actuar como un retardador a la flama, cuando forma parte de la estructura de un material. Tanto en el **HoASIM** como en el **TpASIM**, el anillo fosfaceno confiere la propiedad de retardación a la flama, mejorando significativamente la estabilidad térmica de ambos materiales. Un análisis sistemático del efecto de retardación a la flama, puede obtenerse mediante el cálculo teórico del índice de oxígeno limitante (LOI), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$LOI = 17.5 + 0.4 CR$$

Donde CR corresponde al porcentaje de carbón residual obtenido a 850 °C. Los valores obtenidos de LOI para los materiales analizados se muestran en la **tabla 9**.

**Tabla 9.** Valores de LOI.

	CR	LOI
<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>o</i>-AAFS</b>	37.00	32.30
<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>p</i>-AAFS</b>	0.88	17.85
<b>HoASIM</b>	62.53	42.51
<b>TpASIM</b>	31.91	30.26

El valor más alto de LOI fue encontrado en el **HoASIM**, con un valor de 42.51. De estos resultados se concluye que el **HoASIM** presenta el mejor efecto de retardación a la flama, el cual es debido a la combinación de los efectos de la posición del grupo sulfonilo sobre el anillo aromático y a la presencia del anillo fosfaceno dentro de la estructura.

Cabe mencionar que la estabilidad térmica observada en los polielectrolitos y macroelectrolitos cumple con uno de los requerimientos necesarios para la fabricación de PEMs. La estabilidad térmica de estos materiales, aunada a la presencia del grupo sulfonilo que posee propiedades de un ácido fuerte, sugiere que estos materiales pueden ser candidatos para su aplicación en celdas de combustible de hidrógeno.

En la **figura 38** se muestran los termogramas de DCS del **poli(*p*-ABz)** y de los polielectrolitos obtenidos por modificación química. En el termograma del **poli(*p*-ABz)** se observan dos eventos térmicos a las temperaturas de 62.5 y 104.5 °C. Estos corresponden a la transición vítrea y a la fusión del **poli(*p*-ABz)** respectivamente. Durante el proceso de enfriamiento También se observa un evento exotérmico que corresponde a la transición vítrea del **poli(*p*-ABz)**. Estas

observaciones coinciden con las observaciones realizadas en el fusiómetro (método del capilar abierto).

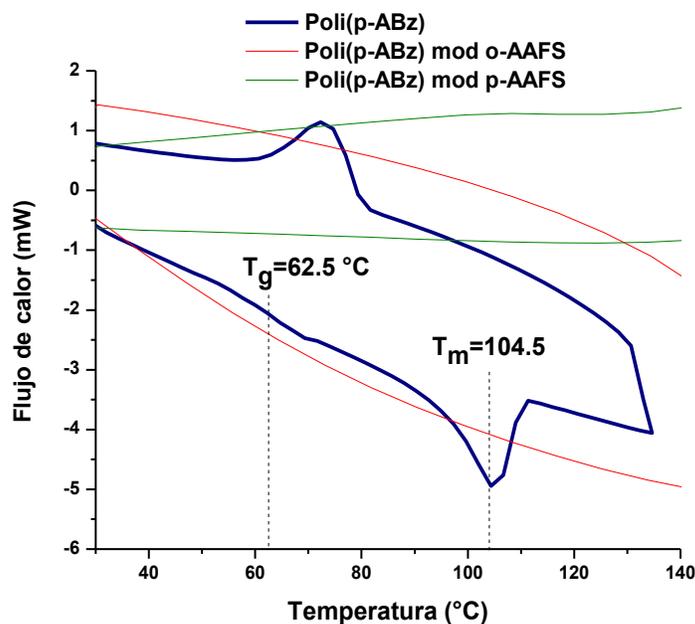


Figura 38. Termograma de DSC del **poli(p-ABz)**.

En los termogramas obtenidos para los polímeros **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, no se observa ninguna transición por debajo de la temperatura de degradación. Esto sugiere que la incorporación de los grupos imino al **poli(p-ABz) mod o-AAFS** produce un incremento en la temperatura de transición vítrea hacia temperaturas mayores las cuales pueden estar próximas a la temperatura de degradación.

## 1.9. Conclusiones

- Se sintetizaron polielectrolitos con grupos ácido sulfónico mediante modificación química del poli(4-acriloiloxibenzaldehído), obteniendo porcentajes de modificación del 24 y 67 % para los polielectrolitos con el grupo sulfonilo en posición *orto*- y *para*- respectivamente.
- Mediante la variación de la estequiometría de la reacción entre el hexakis[4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno y el ácido *o*-aminofenilsulfónico fue posible sintetizar los macroelectrolitos **BoASIM**, **ToASIM** y **HoASIM** con diferentes grados de sustitución. La reacción entre el hexakis[4-formilfenoxi]ciclotrifosfaceno y el ácido *p*-aminofenilsulfónico, produjo un producto tetrasustituido (**TpASIM**) aun empleando un exceso de ácido *p*-aminofenilsulfónico, lo cual se atribuye a la reactividad menor del ácido *p*-aminofenilsulfónico comparada con la del ácido *o*-aminofenil sulfónico.
- Los macroelectrolitos mostraron valores de rendimiento cuántico de fluorescencia en solución más altos que los polielectrolitos. El mejor resultado fue observado en el macroelectrolito **BoASIM**, con un rendimiento cuántico de 0.38. Los valores de la brecha energética óptica obtenidos sugieren que estos materiales pueden tener propiedades de un semiconductor.
- Los polielectrolitos y macroelectrolitos sintetizados mostraron buena estabilidad térmica, manteniéndose estables por encima de los 200 °C. El **HoASIM** fue el más estable térmicamente debido a la estabilidad conferida por el anillo ciclotrifosfaceno.

## **CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EMPLEANDO POLIELECTROLITOS Y MACROELECTROLITOS CON GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO**

### **2.1. Nanociencia y nanotecnología**

*Nano*, esta palabra es un adjetivo griego que significa “enano”. Durante la XI Conferencia General de Pesos y Medidas celebrada en 1960 se adoptó como prefijo para designar a la billonésima parte de una unidad dentro del Sistema Internacional de Unidades.

El desarrollo de las nuevas tecnologías ha demandado la creación de nuevos materiales que posean propiedades mecánicas, físicas y químicas superiores. La ciencia de los materiales ha logrado obtener una amplia gama de nuevos materiales que poseen propiedades mejoradas, mediante la modificación y manipulación de la composición y la microestructura, pero fue hasta la segunda mitad del siglo XX cuando se reconoció que los materiales constituidos por partículas ultrafinas poseían propiedades únicas. En 1959, Richard Feynmann, durante la reunión anual de la Sociedad Americana de Física, pronunció un discurso en el que planteaba la posibilidad de crear nuevas tecnologías basadas en la capacidad de manipular y controlar objetos tan pequeños como los átomos, haciendo énfasis en que dicha manipulación no violaba ninguna de las leyes de la física [36]. Durante la década de 1980, Eric Drexler popularizó la palabra nanotecnología al describir la posibilidad de fabricar productos mediante la manufactura a nivel molecular [37]. Estas ideas constituyeron las bases fundamentales de un nuevo campo del conocimiento llamado nanociencia y nanotecnología, el cual comenzó su pleno desarrollo hasta fines del siglo XX, cuando el desarrollo de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), la microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) proveyeron las herramientas apropiadas para su estudio.

La NASA define a la nanotecnología como: “la creación de materiales funcionales, dispositivos y sistemas a través del control de la materia en una

escala de longitud nanométrica (1-100 nm), y la explotación de nuevos fenómenos y propiedades (físicas, químicas o biológicas) a dicha escala de longitud” [38]. Por su parte, la nanociencia se define como el estudio de la materia a escala nanométrica desde el punto de vista de la física, química, biología y la ciencia de los materiales, con el objetivo de entender los nuevos fenómenos existentes, así como la predicción de propiedades novedosas en sistemas nanométricos [39].

## **2.2. Definición de nanomateriales y su clasificación**

Se denominan nanomateriales a todos aquellos materiales metálicos, cerámicos, poliméricos, semiconductores, etc., en los que por lo menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de 1 a 100 nm [40]. Los nanomateriales constituyen un estado intermedio entre el mundo macroscópico y la escala molecular. Un material policristalino ordinario está formado por granos cuyas dimensiones son del orden de 1-100  $\mu\text{m}$ ; en un nanomaterial los cristales que lo constituyen poseen dimensiones que oscilan entre 1 y 100 nm, es decir que son 100 a 1000 veces más pequeños que los cristales de un material ordinario; sin embargo, estas dimensiones representan una escala de magnitud que es todavía mucho mayor que el diámetro de los átomos cuyas dimensiones están en el orden de 0.2 – 0.4 nm.

Un aspecto clave de los nanomateriales es la capacidad de modificar propiedades fundamentales como la magnetización, propiedades ópticas, punto de fusión, dureza, propiedades eléctricas, reactividad, etc., con relación a los materiales en bulto, sin necesidad de modificar la composición química [38].

Existen tres tipos de estructuras en la nanoescala [38, 41], las cuales se nombran según el número de dimensiones que se encuentran en la escala nanométrica:

- Cero-dimensionales (0D): las tres dimensiones de la nanoestructura poseen dimensiones nanométricas; por ejemplo, nanopartículas, nanoclústers, nanocristales y puntos cuánticos.

- Unidimensionales (1D): dos de las dimensiones de la nanoestructura se encuentran en la escala nanométrica y la tercera posee longitud variable; por ejemplo, nanotubos, nanoalambres y nanorodillos.
- Bidimensionales (2D): sólo una de las dimensiones está en la nanoescala, las otras dos forman un área de tamaño indefinido; por ejemplo, películas ultradelgadas, grafeno y nanorecubrimientos.

Las nanopartículas son consideradas como el modelo de nanoestructura más simple. El término nanopartículas define a todas aquellas estructuras cerodimensionales cristalinas o amorfas [38, 42]. El término nanopartícula frecuentemente se relaciona a otros conceptos como nanoagregado y nanocristal, y en muchos casos estos se emplean como sinónimos indistintamente. Sin embargo el término nanoclúster es más apropiado para definir a aquel agregado formado por un número pequeño de átomos, en el cual la mayoría de los átomos se encuentran en la superficie [43]. Por su parte el término nanocristal está reservado para definir a aquellas nanoestructuras que son monocristalinas, si la partícula exhibe varias regiones cristalinas es más apropiado llamarla nanopartícula o nanoclúster en función de sus dimensiones [38].

### **2.3. Métodos de preparación de nanopartículas**

Las propiedades de las nanopartículas dependen de diferentes parámetros como la composición, el tamaño, la forma, la distribución de tamaño, estructura y entorno físico-químico; estas características condicionarán su uso y aplicaciones potenciales. Los diferentes métodos de síntesis desarrollados coinciden en la búsqueda para obtener un buen control sobre la forma, tamaño y distribución de tamaño de las nanopartículas.

Las nanopartículas pueden prepararse a partir de procesos de naturaleza física o química. Los métodos químicos son los más utilizados en la síntesis de nanopartículas debido a su bajo consumo energético y facilidad de operación. Los métodos químicos pueden aplicarse a la síntesis de nanopartículas de materiales de naturaleza muy diversa como metales y semiconductores, gracias a la amplia

gama de sustancias precursoras disponibles. Los métodos químicos más comunes para la síntesis de nanopartículas metálicas se basan en la reducción de iones metálicos en solución, que posteriormente se agregan para formar pequeños clústers o agregados, cuyo crecimiento controlado lleva a la formación de las nanopartículas. Los métodos químicos para sintetizar nanopartículas son: el hidrotermal, pirólisis, sol-gel, precipitación química, poliol, micelar y coloidal.

#### **2.4. Método coloidal para la síntesis de nanoestructuras metálicas**

La síntesis coloidal de nanopartículas consiste en disolver un precursor del metal a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (líquida). Con este método se puede llegar a controlar el tamaño promedio, la distribución de tamaño y la forma de las nanopartículas mediante la variación de las concentraciones del precursor, el reductor o el estabilizador, así como la naturaleza del medio dispersante. Además, se pueden llegar a obtener soluciones coloidales estables por periodos de tiempo muy largos. En un sistema 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 generación de soluciones coloidales estables conteniendo nanopartículas con tamaño y forma controlados requiere de una estrategia sintética basada en el perfecto conocimiento de la relación íntima que existe entre la superficie de las partículas y el agente estabilizante.

La reducción de los precursores puede realizarse mediante diferentes estrategias, que incluyen los procesos de reducción química convencionales, los métodos radioquímicos y los métodos electroquímicos [44]. En los procesos de reducción química convencionales se emplean sustancias reductoras conocidas como el citrato de sodio ( $C_{12}H_{13}O_{13}Na_3$ ) [45, 46], hidracina ( $N_2H_4$ ) [45], borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) [46] y el ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) [47, 48]. La reducción por

métodos radioquímicos hace uso de diferentes radiaciones como las microondas [45], radiación ultravioleta [49] y los rayos gamma.

Los estabilizantes en el medio de reacción realizan dos funciones: limitan el crecimiento de las nanopartículas (pasivación de la superficie) y estabilizan el sistema evitando su agregación [50]. Los estabilizantes deben exhibir solubilidad elevada en el medio de reacción y deben inducir repulsiones entre las nanopartículas. Existe una amplia gama de sustancias y agentes protectores empleados en la estabilización de nanopartículas metálicas, estos se han clasificado en siete categorías que son: microorganismos y bacterias, extractos de plantas y moléculas fisiológicas, reactivos inorgánicos y complejos metálicos, moléculas orgánicas, ácidos orgánicos y sus sales, liposomas y polímeros [50]. La alta afinidad de los surfactantes por la superficie de las nanopartículas metálicas, encuentra su origen en los principios de la química de coordinación [50]. Las moléculas del surfactante interactúan con átomos individuales en la superficie de las nanopartículas, de forma similar a la observada entre los ligandos y los átomos metálicos deficientes de electrones de los complejos metálicos [50]. Por lo tanto, es un requisito que los surfactantes posean al menos un átomo que contenga pares electrónicos libres. El método coloidal presenta cierta superioridad en la estabilización de nanopartículas metálicas debido al uso de polímeros como agentes estabilizadores, los polímeros pueden formar una capa protectora alrededor de las nanopartículas y proveen una barrera suficientemente robusta contra la aglomeración, incluso en condiciones extremas de acidez, alcalinidad y temperaturas elevadas.

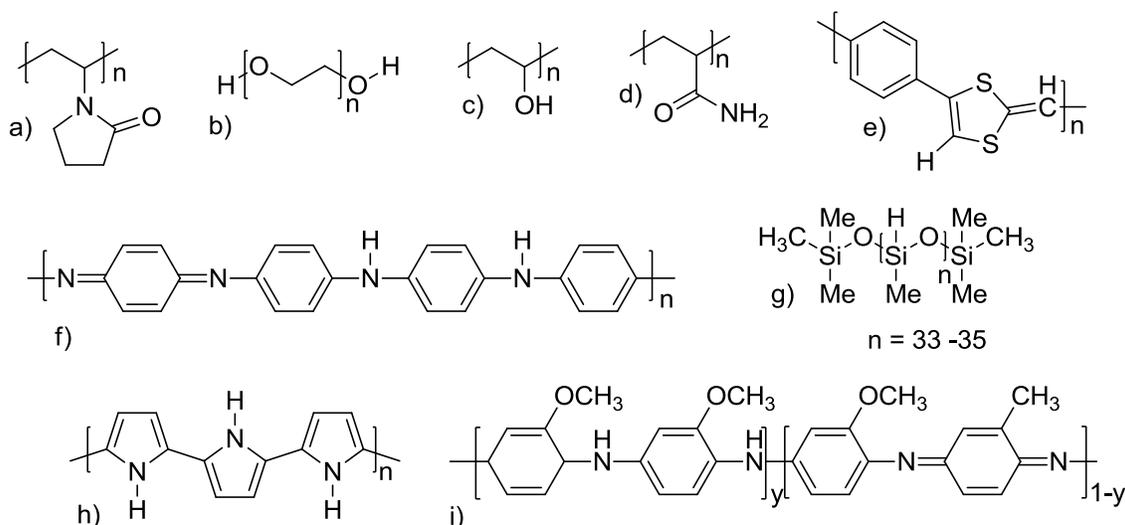
En la literatura se describe la preparación de nanopartículas de diferentes metales por el método coloidal, entre ellos se encuentran el oro [45, 49], platino [51], plata [45, 52] samario [53], lantano [53], cobre [47, 54], iterbio [55], níquel [56], rutenio [57], paladio [57], iridio [57] y rodio [58].

### 2.4.1. Polímeros estabilizadores en el método coloidal

Zang An Qi, ha clasificado los polímeros empleados como estabilizadores, de acuerdo al tipo de interacción que establecen con las nanopartículas. La clasificación incluye cuatro categorías: homopolímeros no-electrolitos, dendrímeros, copolímeros de bloque y polielectrolitos [59].

#### a) Homopolímeros no electrolitos

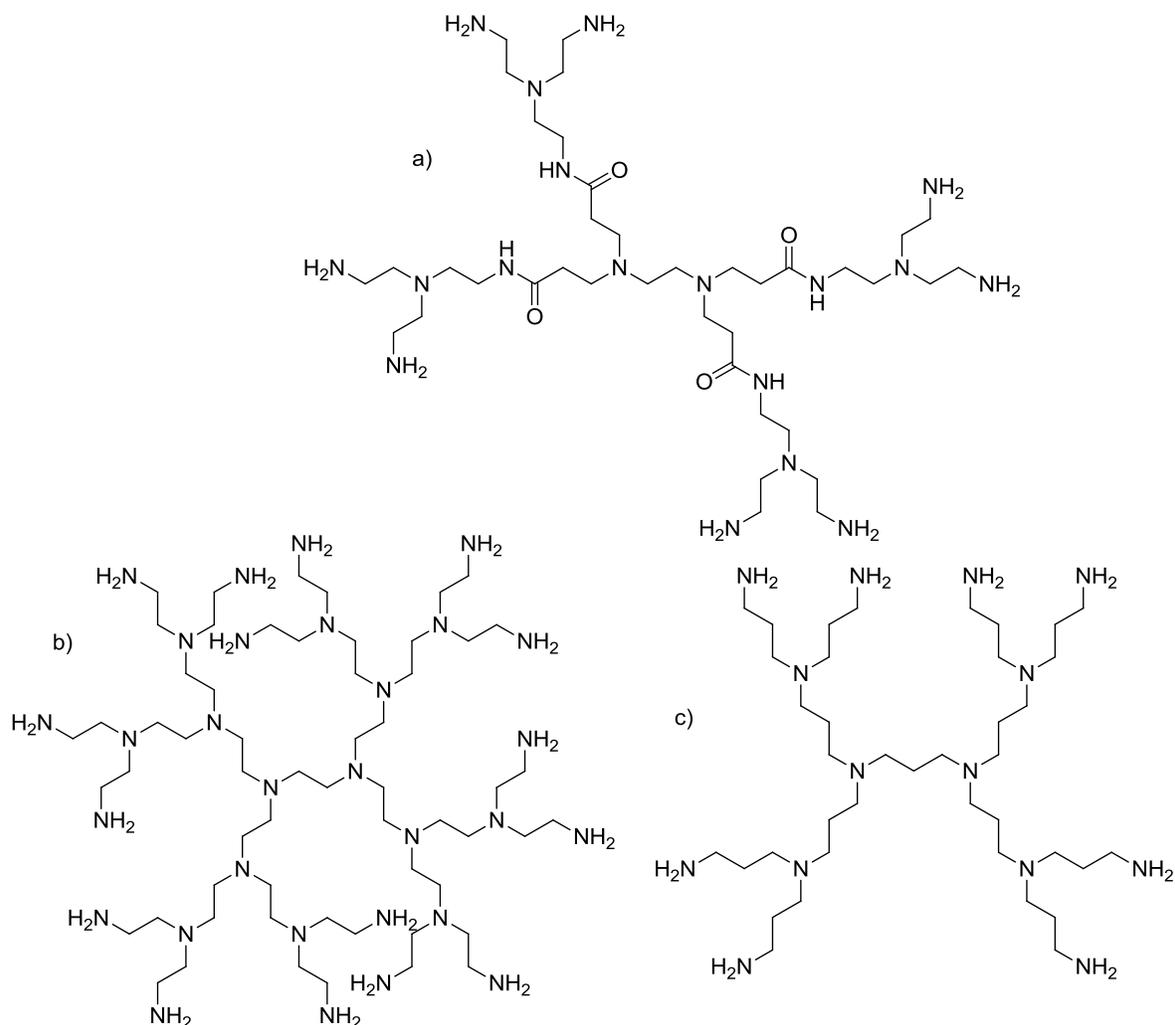
Los homopolímeros no electrolitos usualmente se emplean en combinación con algún agente reductor como el borohidruro de sodio. Estos polímeros se adhieren firmemente a la superficie de las nanopartículas, mediante los pares electrónicos libres de heteroátomos como el oxígeno, el azufre o el nitrógeno, presentes en las cadenas poliméricas. De este modo el polímero es capaz de formar una capa protectora alrededor de la nanopartícula, la cual establece el control cinético de la nucleación y el crecimiento. Los polímeros no electrolitos de uso más común en la síntesis de nanopartículas, son la polivinilpirrolidona (PVP) y el poli(óxido de etileno) (PEO); aunque existen muchos otros que pueden ser empleados exitosamente, entre ellos se encuentran el alcohol polivinílico (PVA), la poliacrilamida (PAAM), la polianilina (PANI), la poli(*o*-metoxianilina) (POMA), el polipirrol (PPY), el poliditiafulvaleno (PDF) y el polimetilhidrosiloxano (PMHS) [59]. Las estructuras de estos homopolímeros se muestran en la **figura 39**.



**Figura 39.** Homopolímeros no electrolitos empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PVP; b) PEO; c) PVA; d) PAAM; e) PDF; f) PANI; g) PMHS; h) PPY; i) POMA.

## b) Dendrímeros

Los dendrímeros exhiben muchas ventajas en la síntesis de nanopartículas, sus ramas confinan su crecimiento, mientras que los grupos funcionales presentes en las ramas producen efectos de selectividad. Conforme se incrementa el número de generaciones en los dendrímeros, su diámetro crece de forma lineal, mientras que la cantidad de grupos funcionales presentes en la superficie crece de forma exponencial. La gran cantidad de grupos funcionales polares en un dendrímero supone su principal ventaja frente a los polímeros lineales. Los dendrímeros de uso más común en la síntesis de nanopartículas son las versiones hiper-ramificadas de la poliamidoamina (PAMAM), la polipropilenimina (PPI) y la polietilenimina (PEI) (véase **figura 40**). Estos dendrímeros permiten obtener nanopartículas metálicas con tamaños relativamente pequeños, con alta uniformidad en la distribución de tamaño y gran estabilidad en medio acuoso; las condiciones de reacción necesarias no son severas y no es requerido el uso de un agente reductor adicional [59].

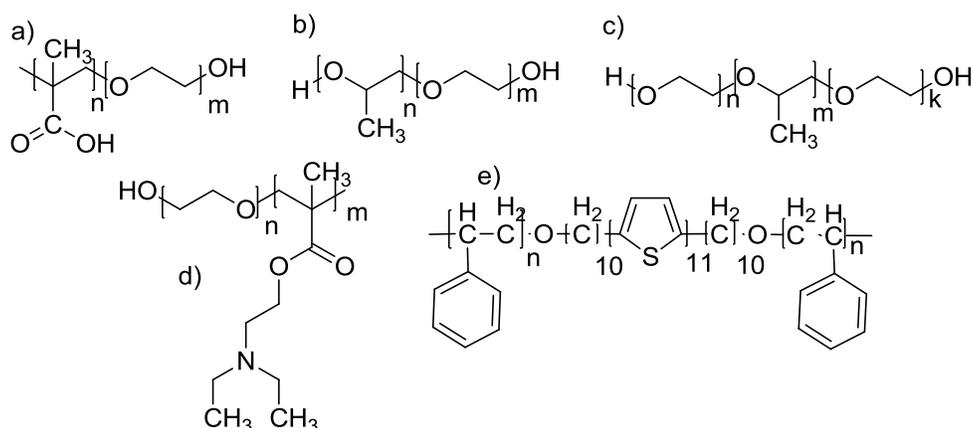


**Figura 40.** Dendrimeros usados en síntesis de nanopartículas: a) PAMAM; b) PEI; c) PPI.

### c) Copolímeros de bloque

Los copolímeros de bloque empleados en la síntesis nanopartículas coloidales se componen de dos o más segmentos formados por monómeros de naturaleza distinta, uno con carácter hidrofílico y otro con carácter hidrofóbico. El segmento hidrofílico es capaz de reaccionar con los iones metálicos y, una vez que los ha reducido, el segmento hidrofóbico se adsorbe en la superficie de los agregados, actuando como barrera protectora que controla el crecimiento. Se ha demostrado que los copolímeros de bloque presentan gran capacidad para formar y estabilizar nanopartículas; usualmente no se requiere usar agentes reductores adicionales, ni condiciones drásticas para acelerar la reacción. El poli(óxido de etileno) (PEO) ha sido empleado ampliamente en el diseño de copolímeros de

bloque para la síntesis de nanopartículas, algunos ejemplos son el poli(óxido de etileno-co-ácido metacrílico) (PEO-co-PMAA), el poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) (PPO-co-PEO), el poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno-co-óxido de etileno) (PEO-co-PPO-co-PEO), el poli(etilenglicol-co-(2-(dietilamino) etilmetacrilato)) (PEG-co-PDEAEMA) y el poli(estireno-co-oligotiofen-co-estireno) (PS-co-11T-co-PS) [59]. Las estructuras de los copolímeros empleados en la síntesis de nanopartículas se muestran en la **figura 41**.

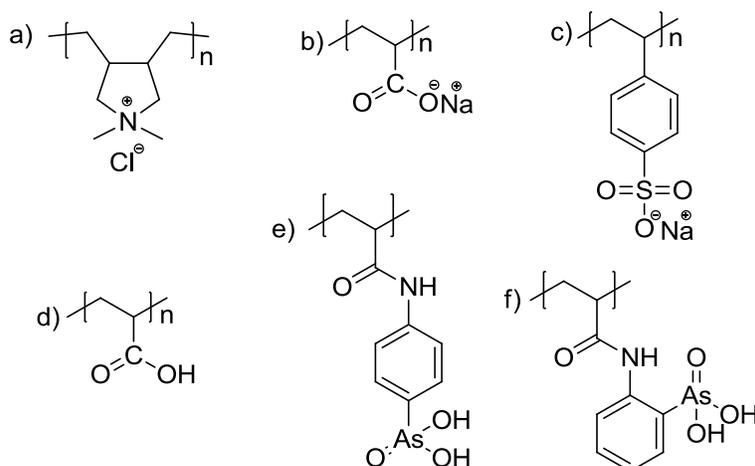


**Figura 41.** Copolímeros empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PEO-co-PMAA, b) PPO-co-PEO, c) PEO-co-PPO-co-PEO, d) PEO-co-PPO-co-PEO, e) PS-co-11T-co-PS.

#### d) Polielectrolitos

Los polielectrolitos contienen una gran cantidad de grupos iónicos o ionógenos. Estos grupos dominan el comportamiento fisicoquímico ya sea en masa o en solución. Además, los grupos cargados confieren a los polielectrolitos propiedades tales como fuertes interacciones intermoleculares a largo alcance, conductividad iónica y carácter hidrofílico. La combinación de todas estas características hace que la estabilización de nanopartículas en solución con polielectrolitos ocurra a través de la combinación de efectos estéricos y electrostáticos [60], lo cual confiere al sistema coloidal una estabilidad particularmente alta. La síntesis y estabilización de nanopartículas con polielectrolitos constituye una estrategia de sumo interés para la química verde, debido a que los polielectrolitos pueden desempeñar las funciones de reductor y

estabilizador simultáneamente [60]. Esto ha permitido suprimir el uso de otros agentes reductores, que implican un riesgo ambiental y operacional. Los polielectrolitos usados en la síntesis de nanopartículas pueden ser de tipo catiónico, aniónico o anfótero. Algunos ejemplos de polielectrolitos usados en la síntesis de nanopartículas metálicas son el poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA), la polietilénimina (PEI), el poli(estirensulfonato de sodio), el poli(acrilato de sodio) (PSA) [59], el poli(ácido acrílico) (PAA), el poli(estirensulfonato-co-acrilato de sodio) [59], el poli(ácido *p*-acrilamidofenilarsónico) (poli(*p*-AAFA)) y el poli(ácido *o*-acrilamidofenilarsónico) (poli(*o*-AAFA)) [61]. Las estructuras de algunos polielectrolitos empleados en la síntesis de nanopartículas se muestran en la **figura 42**.



**Figura 42.** Estructuras de algunos polielectrolitos empleados en la síntesis de nanopartículas: a) PDDA; b) PSA; c) PSSS; d) PAA e) poli(*p*-AAFA) y f) poli(*o*-AAFA).

Los polielectrolitos ofrecen otra importante ventaja, que es la capacidad de mantener estables las nanopartículas coloidales por periodos de tiempo prolongados. Existen diferentes reportes en cuanto a este aspecto, por ejemplo, los polielectrolitos con grupos ácido sulfónico, son capaces de mantener estables a las nanopartículas metálicas durante varios meses, los reportes indican también que estos polielectrolitos en forma de sulfonatos proveen aun mayor estabilidad [13]. Por su parte, los polielectrolitos con grupos arsónico poli(*p*-AAFA) y poli(*o*-AAFA) también mostraron ser buenos estabilizantes de nanopartículas de oro y

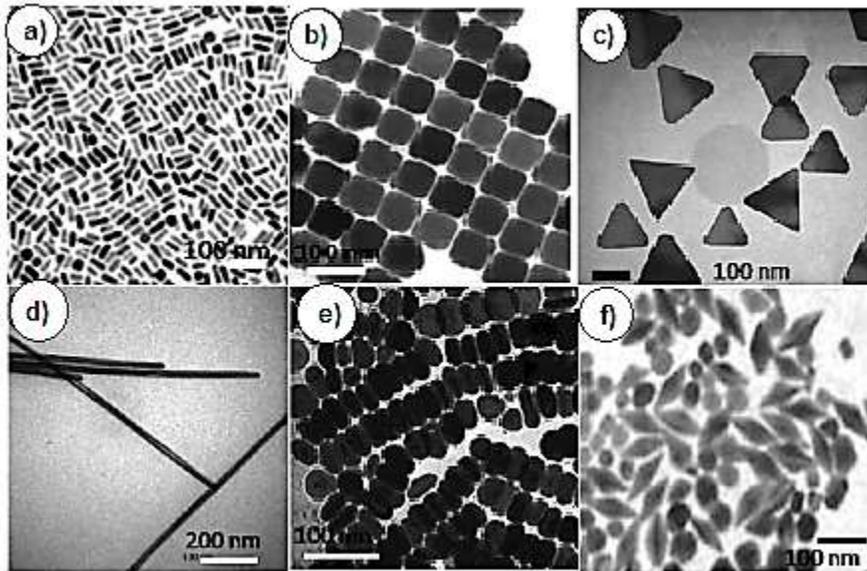
plata en solución coloidal, las cuales permanecieron estables durante varios meses.

En cuanto al control de tamaño, la literatura describe la obtención de nanopartículas metálicas con tamaños sumamente pequeños, incluso por debajo de los 10 nm. Algunos ejemplos se enlistan en la **tabla 10**.

**Tabla 10.** Características de nanopartículas de oro estabilizadas con polielectrolitos con grupos ácidos [13].

Polímero	Reducido con $\text{KBH}_4$		Reducido con radiación UV	
	Color del coloide	Diámetro (nm)	Color del coloide	Diámetro (nm)
<b>Ácido poliestirensulfónico</b>	Rojo	5	Rojo	5.1
<b>Poli (estirensulfonato de sodio)</b>	Violeta	7.7	Rojo oscuro	38.7
<b>Ácido polivinilsulfónico</b>	Violeta oscuro	7.6	---	---
<b>Ácido poli (2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico)</b>	Rojo	9.3	Rojo	5.1
<b>Poli (1-vinilpirrolidona-co ácido acrílico)</b>	Café	1.1	Púrpura	38.6

Finalmente, los polielectrolitos también permiten obtener control sobre la forma de las nanopartículas. De acuerdo a la literatura, es muy común obtener nanopartículas metálicas con forma esférica o semiesférica; sin embargo, la literatura también describe la obtención de nanopartículas con anisotropía geométrica, tales como cilindros, prismas, dodecaedros y decaedros. La **figura 43** muestra algunas imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas con diferentes geometrías [62, 63].



**Figura 43.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de metales nobles sintetizadas en presencia de polielectrolitos: a) Nanocilindros de Au-Ag; b) nanocubos de Au; c) nanotriángulos de Au; d) nanoalambres de plata; e) nanodiscos de Ag; f) nanobipirámides de Au-Ag [63].

## 2.5. Mecanismos de formación de nanopartículas

El crecimiento químico de un material en bulto o de una nanoestructura invariablemente involucra la formación de una fase sólida en el seno de una solución. Se sabe que para un disolvente dado existe un límite de solubilidad para un soluto, y cualquier exceso añadido de este soluto inducirá la precipitación del mismo. En el caso de la formación de una nanopartícula, para que ocurra la nucleación, la solución debe estar sobresaturada por la disolución directa de soluto a temperatura elevada y un proceso de enfriamiento posterior, o bien por la adición de los reactantes necesarios para producir la solución sobresaturada durante la reacción [64].

De acuerdo a la teoría clásica, la formación de nanoestructuras en el seno de un fase líquida ocurre a través de tres etapas importantes: nucleación, crecimiento y estabilización. Las primeras dos destacan por ser las responsables de la formación de la fase sólida en el seno de una solución.

En los sistemas coloidales, la nucleación corresponde a la formación de un pequeño cristal o núcleo rodeado de una fase líquida. Los núcleos son pequeños conjuntos de átomos, con un nivel de energía interna suficiente para mantener su ordenamiento dentro de la fase líquida. El proceso de nucleación está controlado por un factor termodinámico, ya que la solución sobresaturada no es energéticamente estable. El cambio de energía libre promedio para el proceso de nucleación está dado por la suma de la energía libre debida a la formación de un nuevo volumen y a la energía libre asociada con la creación de una nueva superficie. Para una partícula esférica esto se expresa como:

$$\Delta G = -\frac{4}{V}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma$$

Donde V es el volumen molecular de las especies sólidas formadas, r es el radio del núcleo,  $k_B$  es la constante de Boltzman, S es el coeficiente de saturación, y  $\gamma$  es la energía libre superficial por unidad de área. Cuando  $S > 1$ ,  $\Delta G$  tiene un máximo positivo en el tamaño crítico,  $r^*$ . Este máximo de energía libre es la energía de activación para la nucleación. Los núcleos más grandes que el tamaño crítico, disminuirán su energía libre para crecer y formar núcleos estables que llegan a formar nanopartículas; mientras que aquellos que no alcanzan el tamaño del radio crítico, se disuelven y regresan al seno de la solución. El tamaño del radio crítico  $r^*$  puede obtenerse asumiendo que  $d\Delta G/dr = 0$  por la expresión

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)}$$

Para un valor dado de S, todas las partículas con  $r > r^*$  crecerán y todas las partículas con  $r < r^*$  se disolverán. De la ecuación anterior se observa que a mayor coeficiente de saturación el tamaño del radio crítico se vuelve más pequeño. Después que el núcleo se ha formado en la solución, crecerá por medio de adición molecular, superando la etapa de sobresaturación. Cuando la concentración cae por debajo del nivel crítico, la nucleación se detiene y las partículas siguen creciendo hasta que la concentración de equilibrio de las especies precipitadas es alcanzada. Esta segunda etapa, posterior a la nucleación se denomina

crecimiento, la cual ocurre a través de procesos de difusión y mediante procesos superficiales. Los procesos de difusión comprenden la generación de especies de crecimiento, la difusión de estas especies hasta la superficie en crecimiento y su adsorción sobre la superficie en crecimiento. Por su parte, los procesos superficiales corresponden a la incorporación irreversible de las especies de crecimiento a la superficie de la nanopartícula.

La uniformidad de la distribución de tamaños se logra con un proceso de nucleación corto, seguido por un proceso de crecimiento autorregulado. En el crecimiento autorregulado las partículas más pequeñas crecen más rápido que las más grandes, una distribución de tamaño cercanamente monodispersa puede obtenerse en esta etapa, si los procesos de nucleación y crecimiento son detenidos rápidamente, o bien por el suministro de reactante para mantener la condición de saturación durante el curso de la reacción [64].

Cuando los reactantes están agotados, ocurre la maduración Ostwald donde las partículas más grandes siguen creciendo, y las más pequeñas se hacen más pequeñas hasta finalmente disolverse. En este punto el coeficiente de saturación disminuye y el correspondiente tamaño de radio crítico se hace más grande, por lo que cualquier partícula más pequeña que este nuevo tamaño de radio crítico, se disolverá. Si la reacción se detiene rápidamente en esta etapa, se obtendrá una distribución de tamaño sumamente amplia. Si el tiempo de reacción se extiende lo suficiente para completar la disminución de la saturación, el tamaño de las partículas será relativamente grande, incluso del orden de micrómetros [64]. Además del crecimiento por adición molecular, donde las especies solubles se depositan sobre la superficie sólida, las nanopartículas pueden crecer por agregación con otras nanopartículas. La tasa de crecimiento por agregación es mucho mayor que por adición molecular. Después que las nanopartículas crecen a un tamaño estable, ellas crecerán por combinación con otros núcleos más pequeños, menos estables y no por colisión con otras nanopartículas estables [64].

Finalmente, cuando las nanopartículas han detenido su etapa de crecimiento, inicia la etapa de estabilización. Las nanopartículas por ser tan pequeñas no son termodinámicamente estables y por lo tanto tienden a aglomerarse para formar partículas de mayor tamaño. La aglomeración puede evitarse si durante el proceso de síntesis, las nanopartículas son confinadas con una superficie protectora formada por ligantes orgánicos, bacterias o polielectrolitos. La estabilización también puede lograrse si las nanopartículas son colocadas en un ambiente inerte, tal como una matriz polimérica.

## 2.6. Interacciones entre partículas en el estado coloidal

En solución coloidal las partículas interactúan en tres formas distintas: fuerzas de van der Waals, interacciones con la doble capa eléctrica e interacciones estéricas. Las fuerzas de van der Waals ( $F_{disp}$ ) entre dos partículas coloidales esféricas idénticas de radio  $R$  a una distancia de separación  $D$  ( $D < 10-100$  nm), están descritas por la ecuación de Hamaker [65].

$$F_{disp} \cong AR/12D^6$$

Donde  $A$  es la constante de Hamaker, la cual es una propiedad del material y del ambiente. Siempre que  $A$  sea positiva las fuerzas de van der Waals son atractivas. El segundo tipo de interacción son las interacciones de la doble capa eléctrica, los grupos cargados iónicamente son atraídos hacia una carga opuesta en la interfase. El potencial electrostático de la superficie ( $\Psi$ ) decae como función de la separación a una superficie plana según la ecuación exponencial

$$\psi = \psi_0 e^{\left(-\frac{h}{k_d}\right)}$$

De acuerdo con esta expresión, el decaimiento longitudinal está dado por el inverso del parámetro de Debye-Hückel ( $k_d$ ) que corresponde al espesor de la doble capa eléctrica. El valor de  $k_d$  es proporcional a  $(\sum Z_i^2 C_i)^{-1/2}$ , donde  $Z_i$  son las cargas de los contraiones y  $C_i$  son sus respectivas concentraciones, por lo cual  $k_d$  disminuye con el incremento de  $Z_i$  y  $C_i$  [65].

La estabilización electrostática se basa en la separación de cargas y la formación de una doble capa eléctrica en un medio acuoso. La doble capa está caracterizada por una superficie cargada donde existe una distribución desigual de iones y contraiones. Cuando dos partículas se aproximan a una distancia  $h$  (menor a dos veces el espesor de la doble capa eléctrica), se producen fuerzas de repulsión, siempre que las cargas de la doble capa no se encuentren completamente compensadas. En este caso la magnitud de las fuerzas de repulsión depende del potencial de superficie (potencial zeta), de la concentración del electrolito y de la valencia [65].

Finalmente, las interacciones estéricas ocurren cuando un polímero se adsorbe en una superficie. Una cadena de polímero adsorbida generalmente no se encuentra en forma plana. Algunas partes del polímero se adsorben en la superficie, mientras que otras porciones de las cadenas se extienden libremente en el medio lejos de la superficie. Cuando dos capas de polímero se acercan a una distancia de colisión, se produce repulsión entre ellas. Para que la repulsión estérica entre capas protectoras sea efectiva, una pequeña porción de las cadenas poliméricas debe estar firmemente adsorbida a la superficie de las nanopartículas, mientras que la mayoría del polímero se debe extender libremente lejos de la superficie. Esta condición generalmente se cumple en los copolímeros en bloque [65]. Cuando se aproximan dos superficies formadas por un copolímero en bloque o de injerto, la interacción mediante efecto estérico se representa por la relación de Gennes:

$$F(D) = \frac{\beta kT}{s^3} \left[ \left( \frac{2\delta}{D} \right)^{\frac{9}{4}} - \left( \frac{D}{2\delta} \right)^{\frac{3}{4}} \right]$$

Donde  $D$  es la distancia de separación entre las dos superficies,  $\delta$  es el espesor de la capa de polímero,  $k$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta,  $s$  es la separación entre los extremos de las cadenas poliméricas unidas terminalmente, y  $\beta$  es un parámetro de ajuste [65].

## 2.7. Propiedades y aplicaciones

Las nanopartículas metálicas, ya sean monometálicas o bimetálicas, han cobrado un creciente interés en la comunidad científica y tecnológica debido a sus propiedades ópticas, biológicas, catalíticas, eléctricas y magnéticas.

Las nanopartículas de metales nobles (Au, Ag y Cu) han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades ópticas como la luminiscencia, intensificación de la dispersión Raman superficial, efectos de amplificación y la resonancia del plasmón superficial [66]. Esta última propiedad ha conducido al desarrollo de un nuevo campo de la nanofotónica llamado plasmónica, la cual consiste en la manipulación de la luz en la nanoescala a través de los plasmones superficiales localizados y propagantes. Los plasmones superficiales son excitaciones colectivas de electrones en la interfase entre un conductor y un aislante, y son descritos por ondas electromagnéticas evanescentes que no necesariamente están localizadas en la interfase. El fuerte acoplamiento entre la luz y los plasmones superficiales en nanoestructuras conduce a nuevos fenómenos como la intensificación de la fuerza óptica en nanoagregados, el transporte y almacenamiento de energía, así como su localización y direccionamiento.

Aunado a las propiedades ópticas, las nanopartículas metálicas han despertado interés también por sus potenciales usos biomédicos. Las nanopartículas coloidales de oro han sido estudiadas como vectores en la administración de fármacos para el tratamiento de tumores [67], como inmunosensores [66], o como detectores colorimétricos de secuencias de ADN [68]. Por su parte las nanopartículas de plata han destacado por su actividad antibacterial [69-72], propiedad que también ha sido estudiada en nanopartículas de cobre [73]. Pan y colaboradores reportaron la síntesis de nanopartículas de iterbio, en un sistema estabilizado por macromoléculas de origen biológico, las cuales mostraron alto potencial como agente de contraste en tomografía computarizada [55].

Las nanopartículas metálicas son materiales con usos muy prometedores en catálisis. Sarkar estudió el uso de nanopartículas de cobre como catalizadores en la reacción entre alquinos terminales y azidas [74]. Las nanopartículas de paladio han sido estudiadas como catalizadores en la reacción de acoplamiento de Suzuki [75, 76], mientras que las nanopartículas de rutenio han sido aplicadas a la oxidación catalítica del monóxido de carbono [77]. La actividad catalítica también ha sido observada en las nanopartículas de platino [78-81], así como en las nanopartículas de cobalto empleadas como catalizadores regioselectivos en la reacción de Pauson-Khand [82, 83]. Las nanopartículas bimetálicas son importantes catalizadores debido a la interacción sinérgica entre dos metales diferentes contenidos en una sola partícula, lo cual mejora la actividad catalítica y la selectividad con respecto a sus correspondientes nanopartículas monometálicas [84]. Zhang y colaboradores sintetizaron nanopartículas con estructura núcleo-coraza a base de Au y Pt, que mostraron mejoras significativas en la hidrogenación catalítica del *o*-nitrotolueno y del *m*-fenoxibenzaldehído, obteniendo mayores rendimientos de reacción en tiempos de reacción menores [84]. Las nanopartículas de osmio han sido estudiadas como potenciales electrocatalizadores en celdas de combustible [85].

Otras propiedades y aplicaciones han sido estudiadas también en nanopartículas metálicas. Las nanopartículas de níquel han sido estudiadas por sus propiedades magnéticas [86, 87]. Las nanopartículas de cobre han sido estudiadas por sus propiedades ópticas no lineales [88], y por su intensificación de la dispersión Raman [89]. Las nanopartículas de hierro, debido a su actividad catalítica y a su reactividad selectiva, han sido propuestas como agentes de remediación ambiental y de tratamiento de residuos peligrosos, mostrando gran efectividad en la transformación de solventes orgánicos clorados, pesticidas organoclorados, y bifenilos policlorados [90, 91]. Las nanopartículas de hierro también han sido estudiadas por sus propiedades magnéticas [92, 93]. Las nanopartículas de hierro han demostrado ser adsorbentes y reductores muy efectivos para la remoción del ión  $\text{Ni}^{2+}$  [94]. Las nanopartículas de cobalto

funcionalizadas con grupos diazonio han sido estudiadas como plataformas para la separación magnética de sustancias en síntesis orgánica [95].

## **2.8. Desarrollo experimental**

### **2.8.1. Equipo**

Los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones coloidales fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 2S, las muestras fueron colocadas en celdas de cuarzo con dimensiones de 1 x 1 x 3 cm. Las mediciones fueron realizadas en el rango de 190 a 1100 nm.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron obtenidas en un microscopio JEOL modelo JEM-2100. Las muestras fueron preparadas colocando una gota de la solución coloidal sobre una rejilla de cobre (D = 3 mm) cubierta con grafito, el solvente fue evaporado bajo presión reducida.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas en un microscopio JEOL modelo JSM-6300. Se colocó una gota de la solución coloidal sobre un sustrato de vidrio y el solvente fue evaporado a 60 °C bajo presión reducida para formar una película, la cual fue recubierta con oro para su análisis.

Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Frontier. Las soluciones coloidales fueron evaporadas sobre KBr y posteriormente se prepararon pastillas.

### **2.8.2. Reactivos**

Todos los reactivos empleados en la preparación de nanopartículas metálicas fueron tomados directamente de sus empaques, y se utilizaron sin ningún tratamiento previo. Las características de los reactivos empleados se enlistan en la **tabla 11**.

**Tabla 11.** Características de los reactivos empleados.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
<b>Ácido tetracloroaúrico trihidratado</b>	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	393.83	Aldrich	>99.9
<b>Nitrato de plata</b>	$\text{AgNO}_3$	169.87	Aldrich	99.99
<b>Acetato de paladio</b>	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	224.49	Fluka	
<b>Tetracloropaladato (II) de sodio</b>	$\text{NaPdCl}_4$	294.21	Aldrich	98
<b>Hidróxido de sodio</b>	$\text{NaOH}$	40.00	Aldrich	97.8
<b>Borohidruro de sodio</b>	$\text{NaBH}_4$	37.83	Reasol	98
<b>Etilénglicol</b>	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62.07	Analytica	98.5

### 2.8.3. Preparación de nanopartículas metálicas

Las nanopartículas de Au, Ag y Pd fueron preparadas por el método coloidal, usando los polielectrolitos y macroelectrolitos sintetizados de acuerdo a las secciones 1.7.3 y 1.7.4, como agentes reductores y estabilizantes. Primero se prepararon soluciones acuosas de los precursores metálicos  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $\text{NaPdCl}_4$  con una concentración  $1 \times 10^{-3}$  M. Posteriormente, se prepararon soluciones de los polímeros **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS** con una concentración de 2000 ppm, empleando como disolvente soluciones acuosas de NaOH 0.08 M y 0.04 M respectivamente. Después se prepararon soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M de los compuestos **BoASIM**, **HoASIM**, y **TpASIM** en etilenglicol, y se preparó también una solución  $1 \times 10^{-3}$  M del **TpASIM** en NaOH 0.04 M. Después, en un vial de vidrio se mezclaron volúmenes específicos de las soluciones de precursor y de polielectrolitos o macroelectrolito a temperatura ambiente, las mezclas fueron homogenizadas por agitación y posteriormente permanecieron en condiciones de oscuridad, reposo y temperatura ambiente, excepto la solución coloidal de Pd, la cual fue mantenida en refrigeración a 5 °C aproximadamente. La evolución de los sistemas coloidales fue monitoreada por espectroscopia UV-Vis. Los detalles de la

preparación de las nanopartículas metálicas se detallan a continuación en la **tabla 6**.

**Tabla 12.** Características de las soluciones coloidales de nanopartículas metálicas.

Estabilizante	Precursor metálico	Proporción estabilizante-precursor (v/v)	Color inicial de la solución	Color final de la solución	Observaciones
<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>o</i>-AAFS</b>	HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	1:1	Naranja	Café	Estable por varios meses
<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>p</i>-AAFS</b>	HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	1:1	Naranja	Café	Estable por varios meses
<b>TpASIM (NaOH 0.04 M)</b>	HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	1:1	Amarillo	Rosa	Formación de un precipitado rosa después de 3 meses
<b>TpASIM (NaOH 0.04 M)</b>	HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	2:1	Amarillo	Rosa	Formación de un precipitado rosa después de 3 meses
<b>TpASIM (NaOH 0.04 M)</b>	HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	4:1	Amarillo	Rosa	Formación de un precipitado rosa después de 3 meses
<b>BoASIM</b>	HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	1:1	Verde claro	Violeta oscuro	Estable por varios meses
<b>HoASIM</b>	HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	1:1	Azul oscuro	Violeta oscuro	Estable por varios meses
<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>o</i>-AAFS</b>	AgNO <sub>3</sub>	1:1	Naranja	Naranja	Estable por varios meses
<b>poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>p</i>-AAFS</b>	AgNO <sub>3</sub>	1:1	Naranja	Naranja	Estable por varios meses
<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <i>p</i>-AAFS</b>	Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1:1	Naranja	Café	Se empleó NaBH <sub>4</sub> 1X10 <sup>-2</sup> M como agente reductor

## 2.9. Resultados

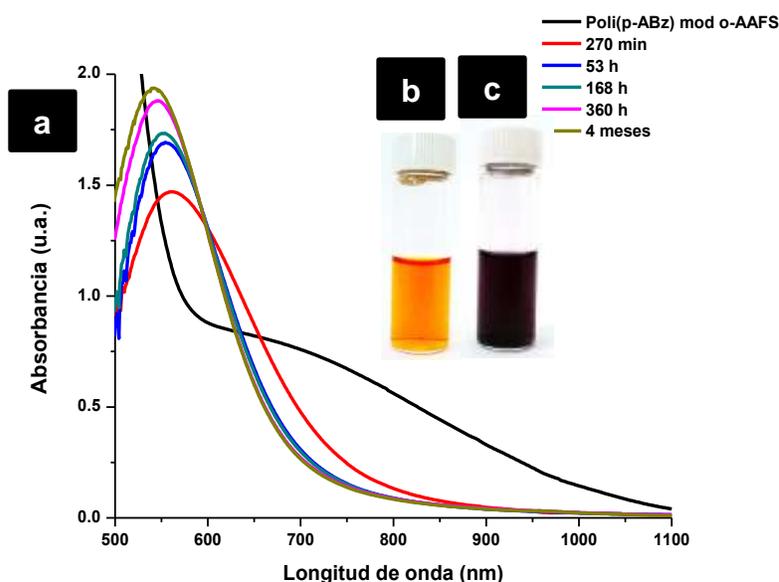
### 2.9.1. Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico (poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS)

En la **figura 44** se muestran los espectros de absorción UV-Vis de la solución obtenida al mezclar la solución del **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** con la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . En los espectros se observa una banda de absorción a una longitud de onda de 567 nm, la cual fue atribuida a la resonancia del plasmón superficial (SPR, del inglés superficial plasmon resonance) de nanopartículas de oro y constituye una clara evidencia de la obtención de nanopartículas de oro. La SPR es la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción cercanos al nivel de Fermi, que se produce cuando una onda electromagnética interactúa con una nanoestructura metálica. La SPR se considera un efecto de tamaño debido a que no se observa en partículas con tamaño superior a la escala nanométrica, ni en los átomos individuales. Es importante resaltar que la formación de las nanopartículas de oro ocurrió en ausencia de agentes reductores adicionales, por lo cual se puede afirmar que el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** es capaz de reducir a los iones  $\text{Au}^{3+}$  para formar átomos de oro con valencia cero, los cuales al aglomerarse de forma controlada forman nanopartículas de oro. Cabe mencionar que al mezclar la solución del **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** con la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , esta inicialmente mostraba color naranja (véase **figura 44b**) y una vez formadas las nanopartículas de Au, la solución cambió a color café oscuro (véase **figura 44c**).

Durante los primeros dos meses después del inicio de la reacción, la banda de SPR presenta desplazamientos hipercrómico e hipsocrómico obteniéndose una  $\lambda_{\text{max}}$  final de 542 nm. El desplazamiento hipercrómico de la banda de SPR, se debe al incremento en la cantidad de nanopartículas presentes en el sistema coloidal. Los espectros de absorción UV-Vis obtenidos (véase **figura 44**) indican que las etapas de nucleación y crecimiento tienen una duración de dos meses, ya que a partir de ese momento la intensidad de la banda de SPR no aumenta en

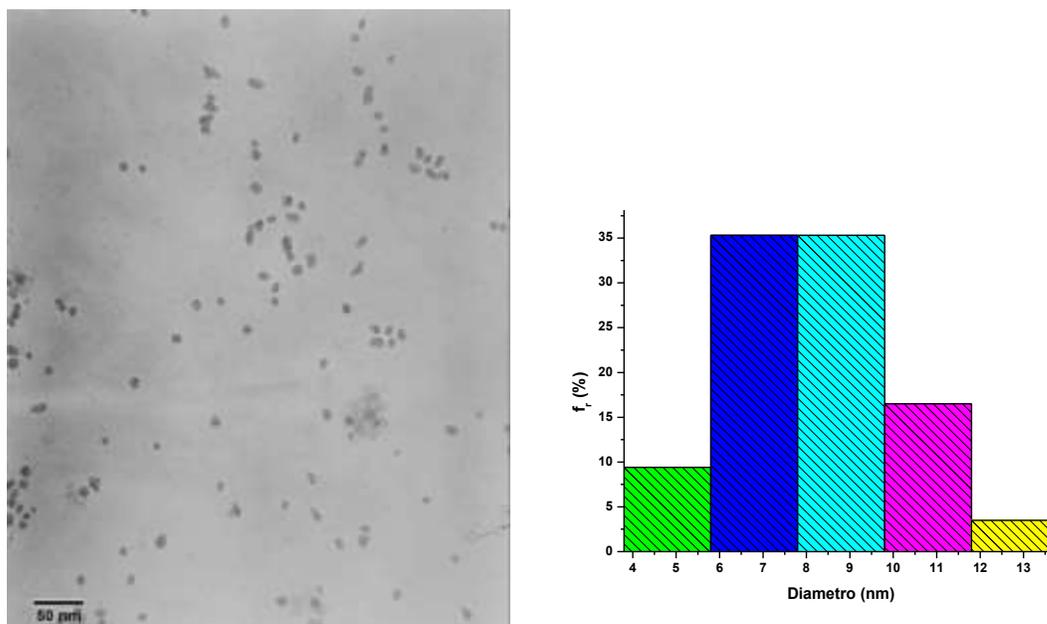
forma significativa. La evolución de los espectros también indica que el proceso de reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  por parte del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** es lento. Por su parte, el desplazamiento hipsocrómico observado en la banda de SPR puede atribuirse a un cambio de geometría de las nanopartículas durante su crecimiento. De acuerdo a la literatura, aquellas nanoestructuras con formas más próximas a la esfera, presentan bandas de SPR con valores de  $\lambda_{\text{max}}$  menores que aquellas con geometría poliédrica, prismática o poligonal plana. De este modo, puede asumirse que las nanopartículas inicialmente formadas, presentaban forma poliédrica y durante la etapa de crecimiento cambiaron su forma hasta aproximarse a la forma de una esfera, haciendo que la banda de SPR se desplace a longitudes de onda menores.

Finalmente, de acuerdo con la evolución de los espectros de UV-Vis, la etapa de estabilización inició después de los dos primeros meses de reacción. Durante los meses posteriores a la estabilización no se observaron desplazamientos en la banda de SPR ni la formación de precipitados en el sistema coloidal. De este modo, el **poli(p-ABz) mod o-AAFS** es un buen agente estabilizante para las nanopartículas de oro.



**Figura 44.** a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el **poli(p-ABz) mod o-AAFS** en medio acuoso, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de oro recién preparada y c) después de 24 h.

La **figura 45** muestra las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** y su histograma de distribución de tamaños. Las imágenes muestran nanopartículas con forma esferoidal con tamaño en el rango de 3.9 a 13.9 nm, con una media de 8.3 nm y una desviación estándar de 5.5 nm. La mayor parte de las nanopartículas obtenidas se encuentra en el rango de 5.8 a 9.9 nm, representando un 70.6 % de la población. De lo anterior, puede decirse que el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** permite obtener nanopartículas de Au con tamaño controlado y forma controlada.



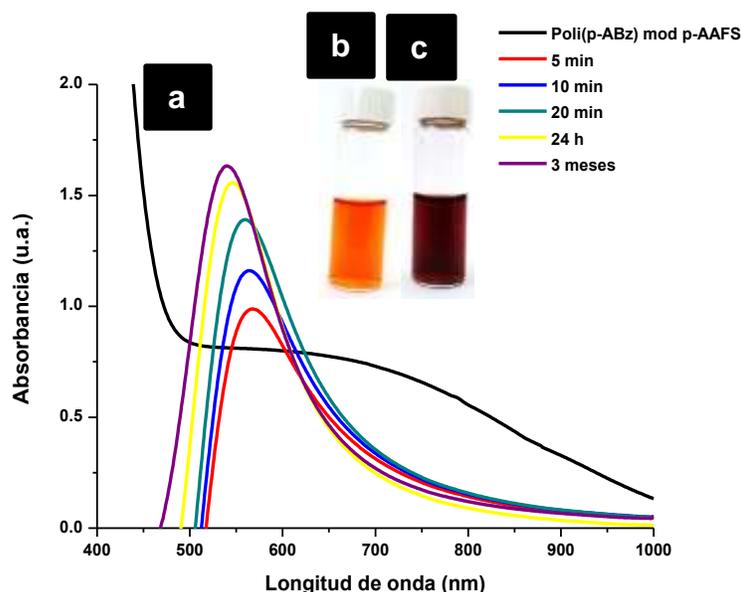
**Figura 45.** Imágen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** y su histograma de distribución de tamaño.

### **2.9.2. Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico (poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS)**

En la **figura 46a** se muestran los espectros de absorción de la solución adquiridos a diferentes tiempos de reacción. En el espectro adquirido a los 5 minutos se observa una banda de absorción en 569 nm correspondiente a la SPR de nanopartículas de Au, lo que demuestra que el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** también fue capaz de reducir los iones  $Au^{3+}$  en ausencia de agentes reductores adicionales. Esto indica que el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** es capaz de

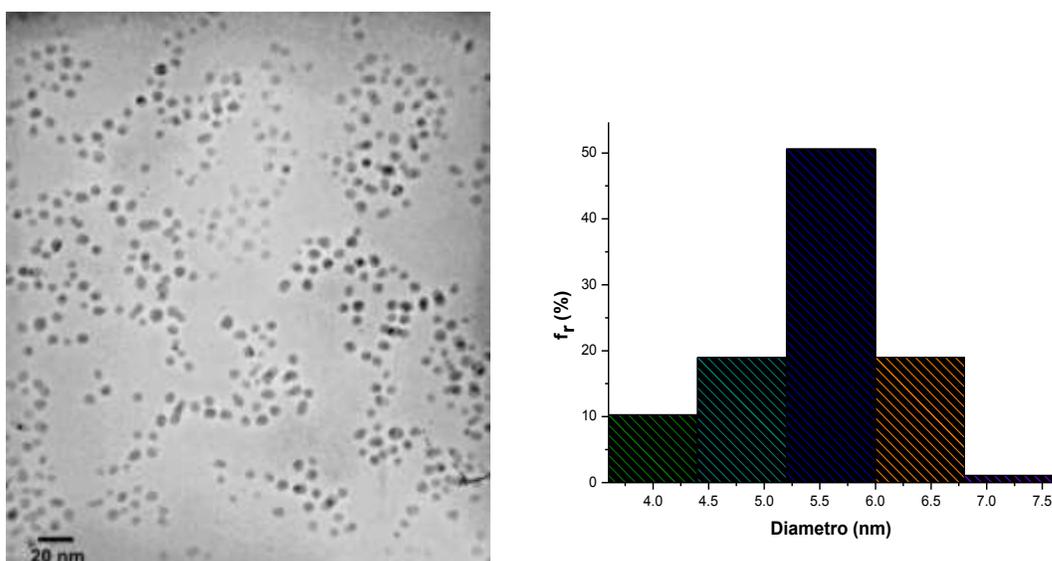
desempeñar las funciones de agente reductor y estabilizante en la síntesis de nanopartículas de Au. La banda de SPR presentó desplazamiento hipsocrómico conforme progresó el tiempo de reacción obteniéndose una  $\lambda_{\text{max}}$  final de 538 nm, la cual es observada en un tiempo de reacción igual a 12 días. Este efecto probablemente esté relacionado con un cambio de forma de las nanopartículas que ocurre junto con el crecimiento. El sistema coloidal llegó a la estabilización a los 12 días, y se mantuvo estable durante varios meses. La banda de SPR observada abarca un rango más estrecho de longitudes de onda, que el observado en el sistema coloidal estabilizado por el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, lo cual sugiere que se obtuvo un mejor control sobre la distribución de tamaño, debido a un mayor control del proceso de crecimiento de las nanopartículas de oro utilizando el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**.

Finalmente, cabe mencionar que la solución de **poli(p-ABz) mod p-AAFS** y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mostró color naranja al momento de su preparación (véase **figura 46b**) y una vez formadas las nanopartículas esta adquirió color café oscuro (véase **figura 46c**).



**Figura 46.** a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** en medio acuoso, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de oro recién preparada y c) después de 24 h.

La **figura 47** muestra la imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** en medio acuoso y su histograma de distribución de tamaños. La imagen muestra que las nanopartículas obtenidas poseen forma cuasi-esférica. El análisis de la imagen y del histograma muestra que las nanopartículas formadas presentan tamaños en el rango de 3.6 a 7.3 nm, con una media de 5.4 nm y una desviación estándar de 2.6 nm. La mayor parte de las nanopartículas formadas se encuentran en el rango de los 5.2 a los 5.9 nm, comprendiendo un 50.6 % del total de la población. Estos datos confirman la distribución de tamaño estrecha, predicha por espectroscopía de absorción UV-Vis según la amplitud de la banda de SPR.

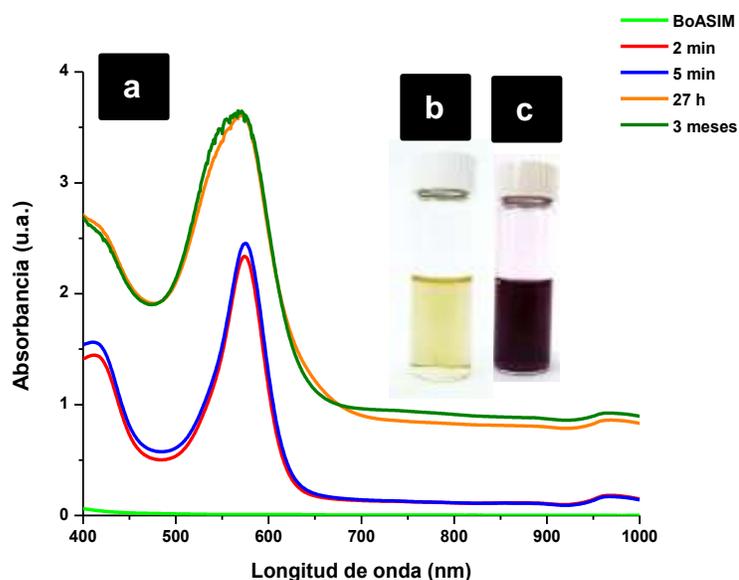


**Figura 47.** Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** y su histograma de distribución de tamaño.

### 2.9.3. Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el 2,4-bis(4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi)-2,4,6-tetrakis(4-fomilfenoxi)ciclotrifosfaceno (BoASIM)

La formación de nanopartículas de oro estabilizadas por el macroelectrolito **BoASIM** fue realizada en medio agua-etilenglicol (1:1). Los espectros de absorción adquiridos a diferentes tiempos se reacción para este sistema se muestran en la **figura 48**. El espectro a los 2 minutos de reacción muestra tres bandas de absorción en 409, 576 y 973 nm, que fueron atribuidas a la SPR de

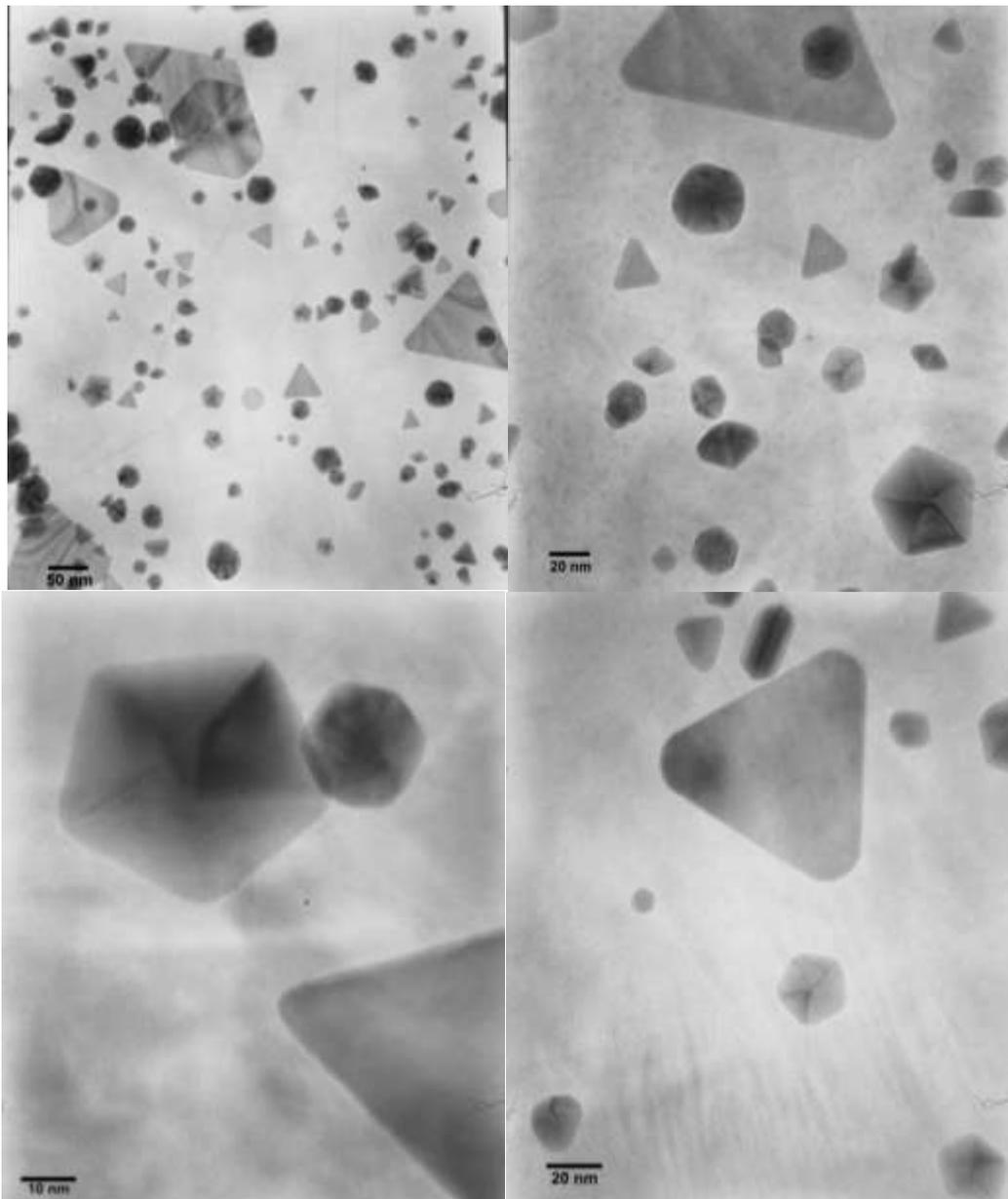
nanopartículas de Au. La presencia de tres bandas de SPR indica que las nanopartículas formadas presentan anisotropía óptica, la cual ha sido observada en nanopartículas con formas poliédricas o poligonales [96, 97]. Los espectros indican que el sistema logró la estabilización en un tiempo de 27 horas y que permaneció estable durante varios meses. De este modo, se encontró que el **BoASIM**, puede actuar como agente estabilizante para nanopartículas de oro. Además el **BoASIM** también mostró la capacidad de reducir los iones  $\text{Au}^{3+}$  en ausencia de agentes reductores adicionales. Además, el proceso de reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  fue más rápido con el **BoASIM** que con los polímeros **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. Finalmente, cabe mencionar que la solución de **BoASIM** y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  inicialmente mostró coloración verde y una vez formadas las nanopartículas de Au cambió a violeta oscuro.



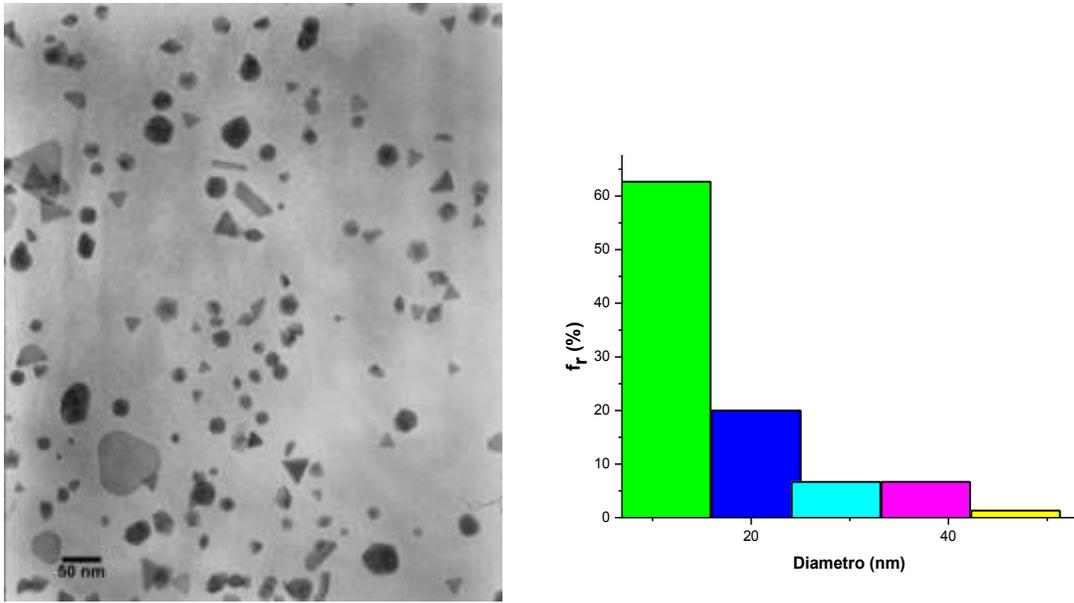
**Figura 48.** a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el **BoASIM** en medio agua-etilenglicol, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de oro recién preparada y c) después de 24 h.

Las imágenes obtenidas por TEM (véanse **figuras 49 y 50**) muestran nanopartículas con forma de prisma triangular, prisma hexagonal, decaedro y dodecaedro. Las nanopartículas de oro obtenidas presentan un tamaño que oscila entre los 6.9 y los 52.3 nm (véase **figura 50**). El tamaño promedio es de 17.5 nm con una desviación estándar de 8.59 nm. El 62.7 % de la población de

nanopartículas se ubica en el rango de 6.9 a 15.9 nm. El histograma de distribución de tamaños (véase **figura 50**) para estas nanopartículas, indica claramente que no existió control de tamaño durante el crecimiento de las nanopartículas por parte del **BoASIM**. Sin embargo, existió cierto control sobre la forma de las nanopartículas obtenidas, siendo las pirámides y triángulos planos las formas más abundantes entre las nanopartículas de oro estabilizadas por el **BoASIM**.

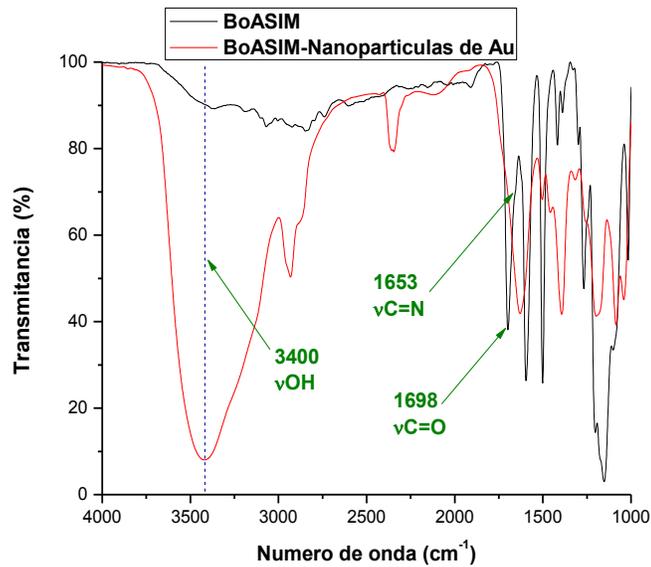


**Figura 49.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **BoASIM**.



**Figura 50.** Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **BoASIM** y su histograma de distribución de tamaño.

La interacción existente entre el **BoASIM** y las nanopartículas fue analizada mediante FT-IR. Los espectros de FT-IR del **BoASIM** y el **BoASIM** con nanopartículas de oro se muestran en la **figura 51**.



**Figura 51.** Espectros de FT-IR del **BoASIM** en presencia y ausencia de nanopartículas de Au.

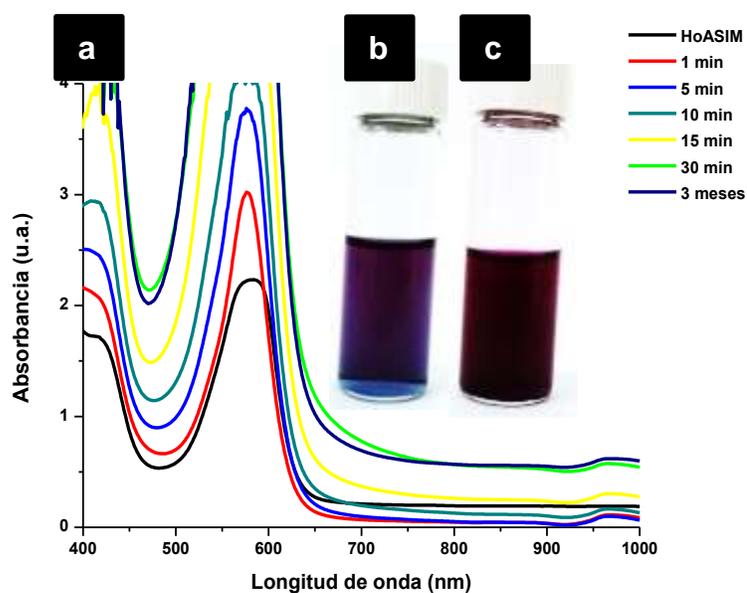
En el espectro del **BoASIM** puede apreciarse un corrimiento de las bandas de absorción presentes en 1653 y 1698  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos de vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$  y  $\nu\text{C}=\text{O}$  de los grupos imino y carbonilo respectivamente. Esto sugiere que la interacción entre las nanopartículas y el **BoASIM** se establece a través de los grupos imino y carbonilo quienes son responsables de la estabilización de las nanopartículas. Suponemos que durante la estabilización, los pares de electrones libres presentes en los grupos imino y carbonilo, interactúan con átomos individuales de oro formando complejos, de modo que las moléculas del **BoASIM** se adsorben en la superficie de las nanopartículas creando una barrera que contribuye a la estabilización por efecto estérico.

#### **2.9.4. Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el hexakis-(4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi)ciclotrifosfaceno (HoASIM)**

La formación de nanopartículas de oro con el **HoASIM**, también fue realizada en un medio agua-etilenglicol (1:1). El color inicial del sistema fue azul oscuro y este cambió a violeta intenso durante los primeros 60 segundos de reacción, posteriormente no se observaron cambios en el color del sistema (véase **figura 55**). Dicho cambio de color está relacionado con la formación de nanopartículas de oro en estado coloidal.

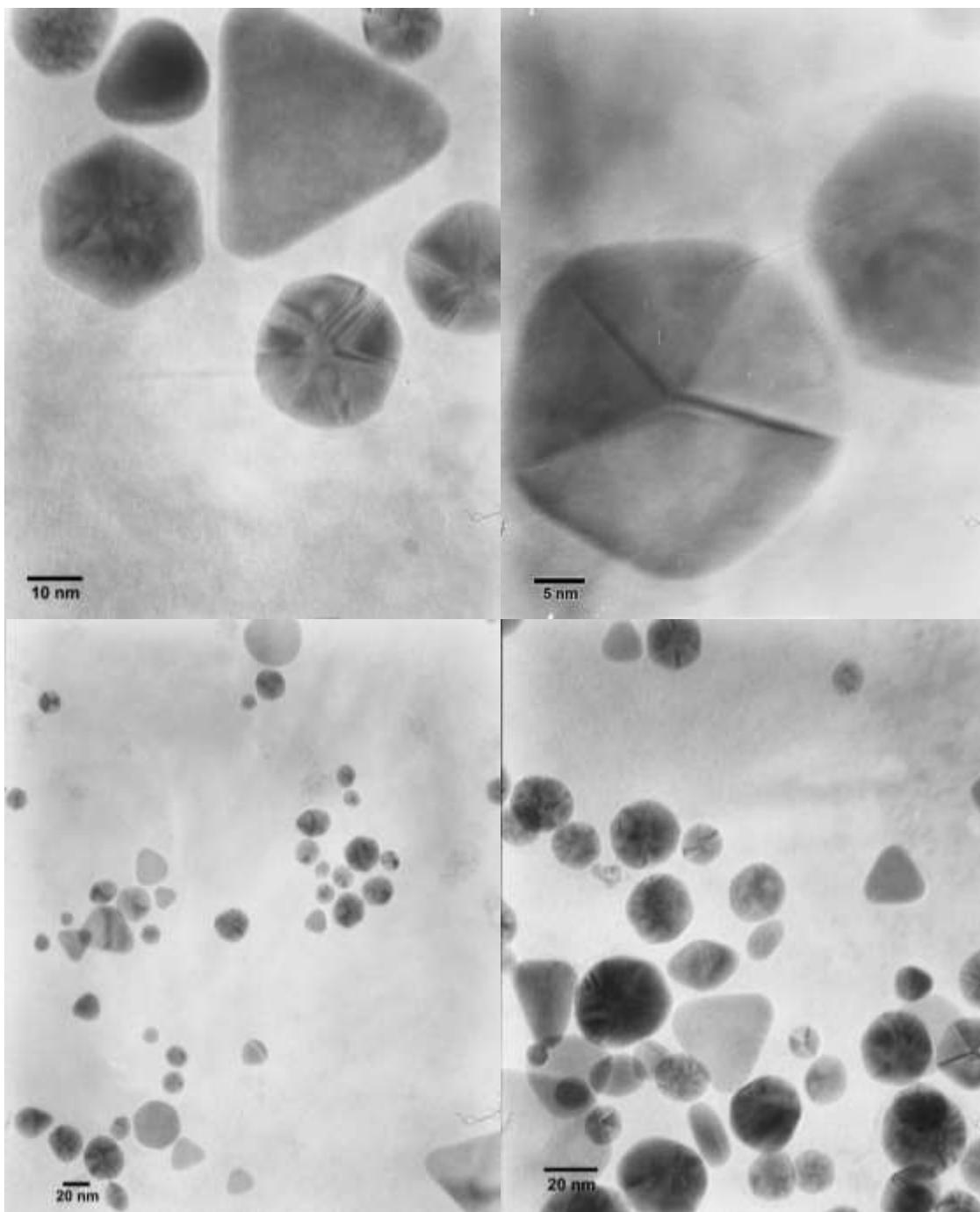
En la **figura 52a** se muestran los espectros de UV-Vis de la solución obtenida al mezclar soluciones del macroelectrolito **HoASIM** y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , los cuales fueron adquiridos a diferentes tiempos de reacción en medio agua-etilenglicol (1:1). Los espectros obtenidos muestran similitudes a los obtenidos para el sistema estabilizado por el **BoASIM**. En ellos se observan tres bandas de absorción a 412, 578 y 968 nm, las cuales fueron atribuidas a la SPR de nanopartículas de oro. La presencia de estas bandas de SPR se atribuye a la anisotropía óptica de las nanopartículas. Los espectros de absorción UV-Vis muestran que la estabilización del sistema coloidal fue alcanzada a los 30 minutos de reacción. Esto sugiere que la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  con el **HoASIM** ocurre de forma rápida. El **HoASIM** mostró ser también un buen agente

estabilizante, pues el sistema permaneció estable durante varios meses posteriores al momento en que se alcanzó la estabilización.

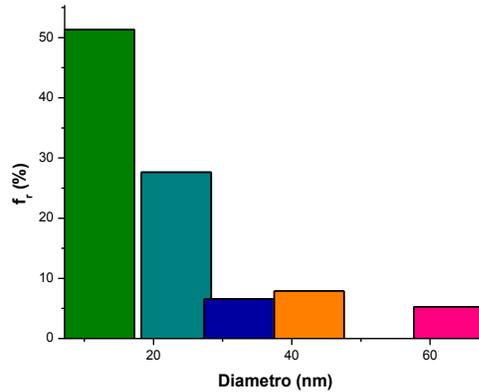
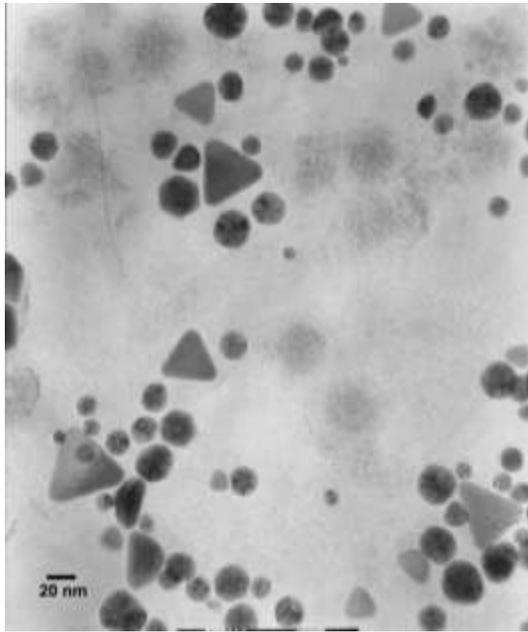


**Figura 52.** a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el **HoASIM** en medio agua-etilenglicol, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de oro recién preparada y c) después de 24 h.

Las imágenes de TEM (véanse **figuras 53 y 54**) de las nanopartículas estabilizadas por el **HoASIM** muestran nanopartículas con forma poliédrica, así como triángulos con vértices redondeados y partículas alargadas con forma poco regular, demostrando que con el **HoASIM** no se obtuvo control sobre la forma de las nanopartículas (véase **figura 53**). Las nanopartículas estabilizadas por el **HoASIM** tampoco presentan tamaño controlado, su tamaño oscila entre los 6.3 y 64.8 nm, con una media de 22.7 nm y una desviación estándar de 7.2 nm. En este caso, la mayor población de nanopartículas se ubica en el rango tamaño de 7.2 a 17.2 nm, representando un 51.3 % de la población total.

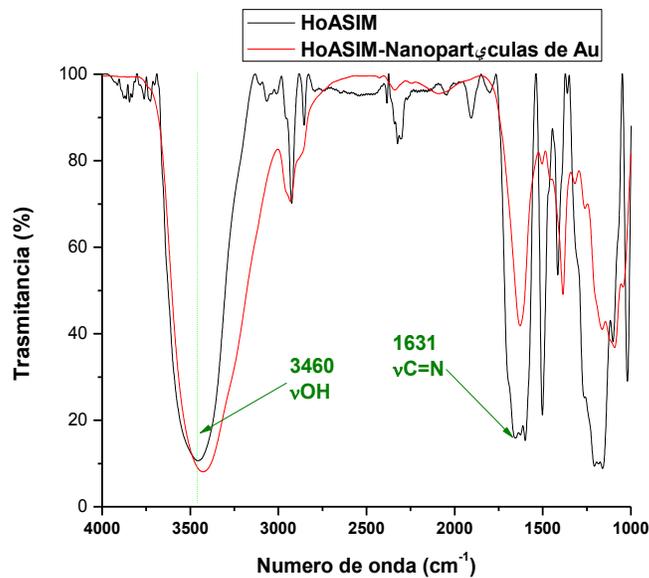


**Figura 53.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **HoASIM**.



**Figura 54.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **HoASIM** y su histograma de distribución de tamaño.

Los espectros de FT-IR del **HoASIM** en presencia y ausencia de nanopartículas de oro se muestran en la **figura 55**.



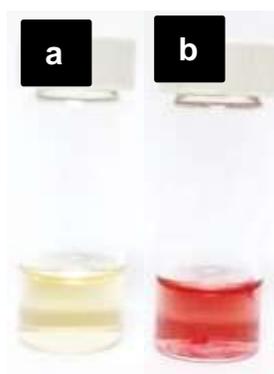
**Figura 55.** Espectros de FT-IR del **HoASIM** en presencia y ausencia de nanopartículas de Au.

De los espectros puede notarse que en presencia de nanopartículas de oro se produce un corrimiento en la banda de absorción presente en  $1631\text{ cm}^{-1}$ , la cual

es debida al modo de vibración  $\nu_{C=N}$  del grupo imino. De forma similar al **BoASIM**, para la estabilización el **HoASIM** se adsorbe en la superficie de las nanopartículas de oro mediante la formación de complejos con los átomos de oro presentes en la superficie. De este modo se forma una barrera sobre la superficie de las nanopartículas que contribuye a la estabilización por efectos estéricos.

#### 2.9.5. Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el 2,2,4,6-tetrakis-(4-(2-sulfofeniliminometil)fenoxi)-4,6-bis-(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno (**TpASIM**)

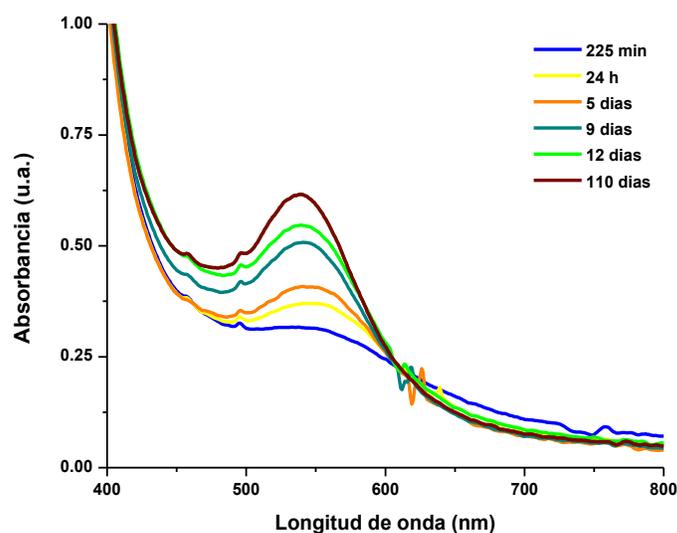
Para la síntesis de nanopartículas de oro usando el **TpASIM** se encontró que el medio agua-etilenglicol no fue apropiado para la formación de nanopartículas, pues se produjo la complejación del ion  $Au^{3+}$  y la consecuente formación de un precipitado. Por su parte, los experimentos realizados en medio acuoso, condujeron a la formación de nanopartículas de oro, las cuales se mantuvieron estables por varios meses. Se sintetizaron nanopartículas de Au usando tres diferentes proporciones (1:1, 1:2 y 1:4) del macroelectrolito **TpASIM** y del precursor de Au ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ), encontrando una evolución parecida. En su estado inicial, las soluciones obtenidas al mezclar la solución del **TpASIM** con la solución de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  presentaron color amarillo y finalmente adquirieron color rosa (véase **figura 56**).



**Figura 56.** Soluciones coloidales de nanopartículas de Au estabilizadas por el **TpASIM**: a) recién preparada y b) después de 20 días.

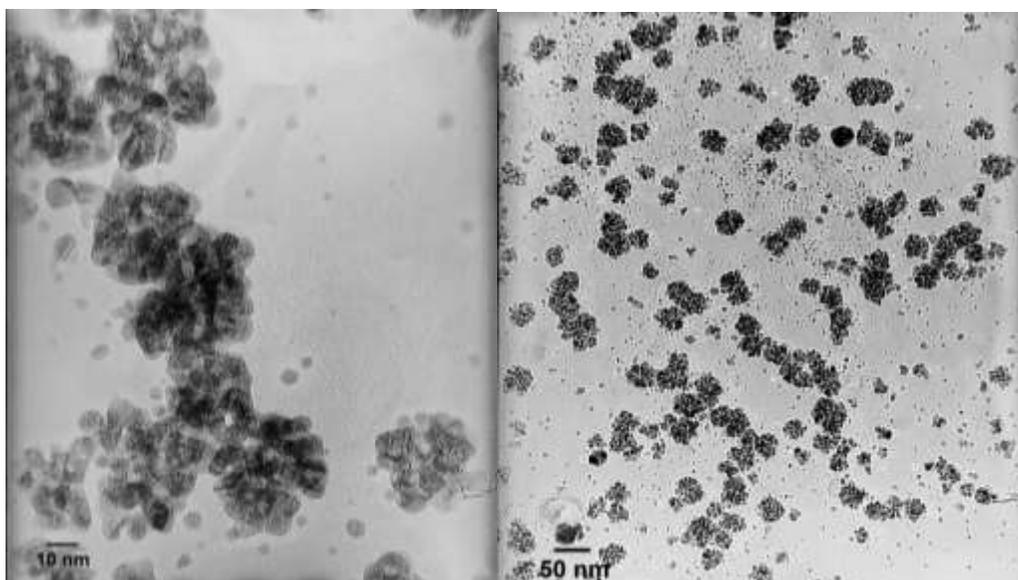
La **figura 57** muestra los espectros de absorción UV-Vis de las nanopartículas de oro formadas, cuando las soluciones de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  y del

**TpASIM** fueron mezcladas en proporción 1:1. A los 225 min de reacción se detectó una banda de absorción en 540 nm que fue atribuida a la SPR de nanopartículas de oro. De acuerdo con los espectros, el sistema llegó a la estabilización en un tiempo de 110 días y sólo permaneció estable durante algunas semanas antes de que se produjera la precipitación. De este modo, el **TpASIM** también realiza las funciones de reductor y estabilizador para la síntesis de nanopartículas, aunque el proceso de reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  ocurrió de forma mucho más lenta en comparación con los polielectrolitos y los macroelectrolitos descritos en las secciones anteriores.



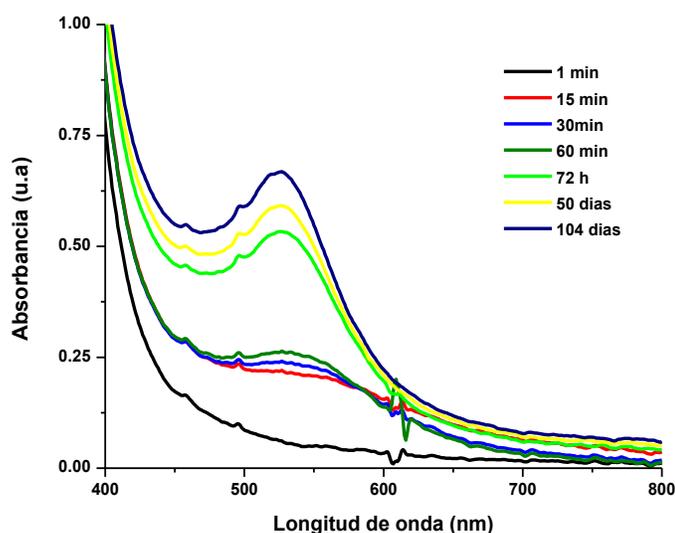
**Figura 57.** Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizada con el **TpASIM** (1:1) en medio acuoso.

Las imágenes de TEM mostradas en la **figura 58**, revelan que las nanopartículas de oro estabilizadas por el **TpASIM** se agregan formando aglomerados con un tamaño aproximado de 35 nm.



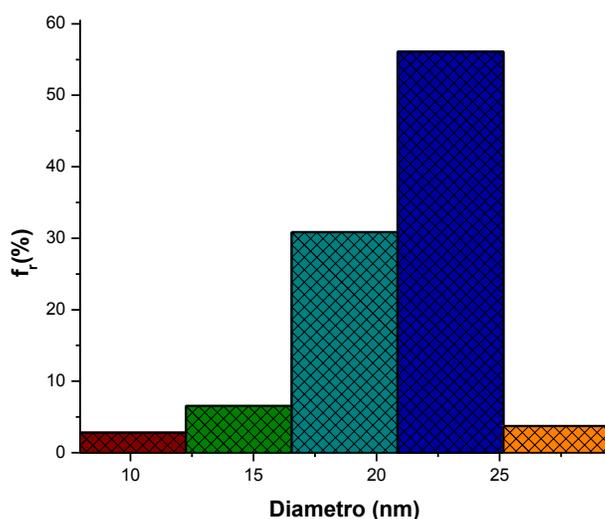
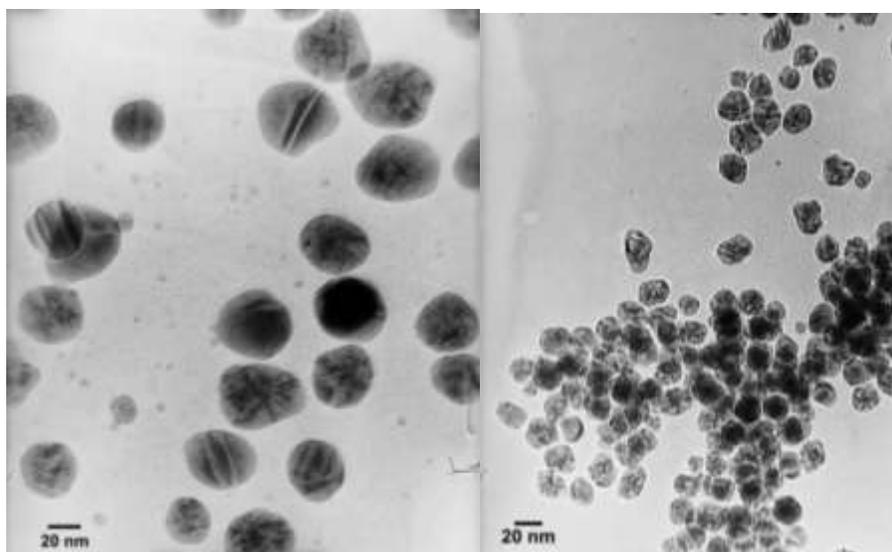
**Figura 58.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **TpASIM** usando una proporción 1:1.

Por su parte, los espectros de UV-Vis de la solución del **TpASIM** con  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en proporción 2:1 se muestran en la **figura 59**. Una banda de absorción en 533 nm atribuida a la SPR de nanopartículas de oro fue detectada 15 min después del inicio de la reacción. Los espectros demuestran que el sistema llegó a la estabilización a los 105 días y se mantuvo estable durante varias semanas. Igual que en el sistema anterior, la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  ocurrió de forma muy lenta. A diferencia del sistema anterior, se observó que la banda de SPR sufre un desplazamiento hipsocrómico al paso del tiempo, llegando a una posición final de 526 nm, lo que sugiere la formación de nanopartículas con un tamaño menor. Suponemos que el desplazamiento de la banda de SPR es debido a la presencia de nanopartículas individuales sin la formación de aglomerados.



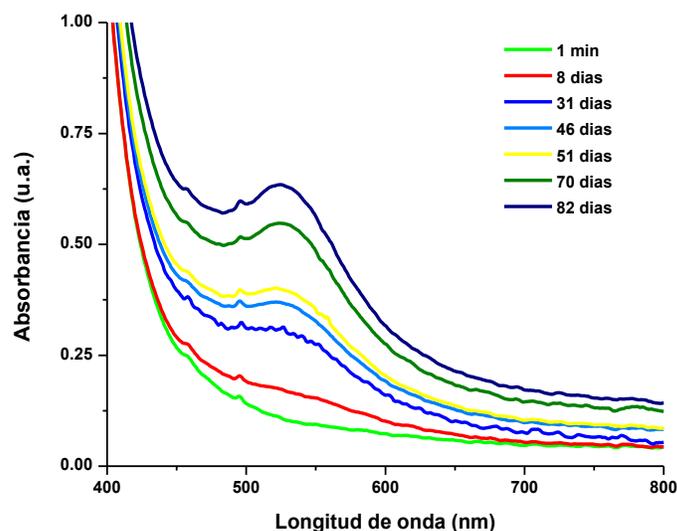
**Figura 59.** Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el **TpASIM** (1:2) en medio acuoso.

La **figura 60** muestra las imágenes de TEM de las nanopartículas obtenidas en este sistema, en las cuales se observan nanopartículas con forma de “piedras”. Las imágenes confirman la obtención de nanopartículas con un tamaño menor, que los agregados obtenidos en el sistema antes descrito. Las nanopartículas presentan tamaños que oscilan entre los 8 y 29 nm, con un tamaño promedio de 20.7 nm y una desviación estándar de 3.8 nm. El histograma de distribución de tamaños se muestra en la **figura 60**. Puede notarse que el 56.1 % del total de las nanopartículas, se encuentran en un rango de tamaño entre los 20.9 y 25.1 nm.



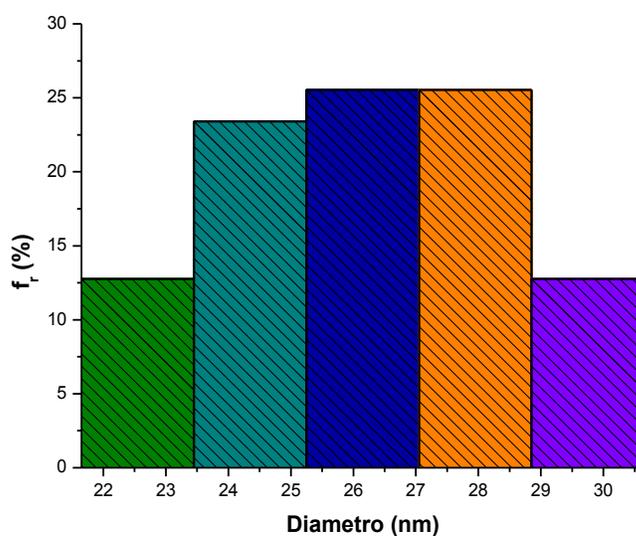
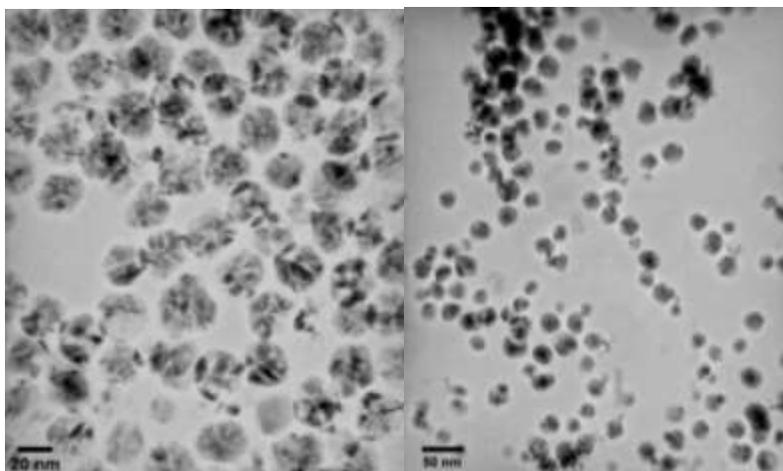
**Figura 60.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **TpASIM** usando una proporción 2:1 y su histograma de distribución de tamaño.

Cuando se mezclaron las soluciones de **TpASIM** y  $\text{HAuCl}_4$  en proporción 4:1, la banda de absorción atribuida a la SPR fue observada en 523 nm, 8 h después de iniciada la reacción (véase **figura 61**). La banda alcanzó la intensidad máxima hasta los 82 días y se mantuvo así durante varias semanas indicando la estabilización del sistema. En este caso la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  ocurrió también de forma lenta, aunque se llegó a la estabilización en un tiempo menor que el requerido por los dos sistemas descritos anteriormente.



**Figura 61.** Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el **TpASIM** (1:4) en medio acuoso.

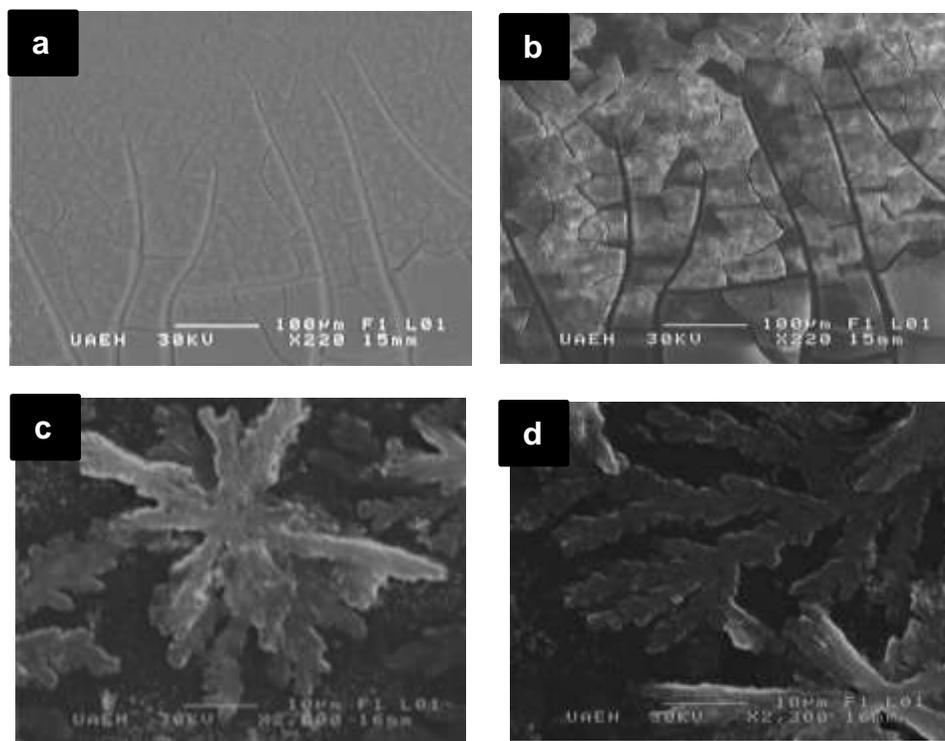
Las imágenes de TEM obtenidas también muestran nanopartículas con forma de “piedra” (véase **figura 62**), parecidas a las observadas en los dos sistemas anteriores. Las nanopartículas presentan tamaño en el rango de 21.7 a 30 nm, y un promedio de 26.4 nm con una desviación estándar de 1.93 nm (véase **figura 62**). En este sistema se logró una distribución de tamaño más estrecha que en los sistemas con proporciones 1:1 y 2:1. De acuerdo al histograma de distribución de tamaños, el 51 % de las nanopartículas obtenidas, poseen un tamaño en el rango de 25.3 a 28.8 nm.



**Figura 62.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el **TpASIM** usando una proporción 4:1 y su histograma de distribución de tamaño.

Finalmente, debe destacarse que el **TpASIM** también tiene la capacidad de actuar como agente reductor y al mismo tiempo de ser un excelente estabilizador de nanopartículas metálicas. En cuanto al efecto de la concentración del **TpASIM** en el sistema coloidal, puede notarse que no existe un efecto muy significativo en la reducción de tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, al incrementar la concentración del **TpASIM** en el sistema, se favorece la obtención de nanopartículas individuales sin presentar aglomerados. Por último, la concentración del **TpASIM** en el sistema coloidal no modifica la forma de las nanopartículas.

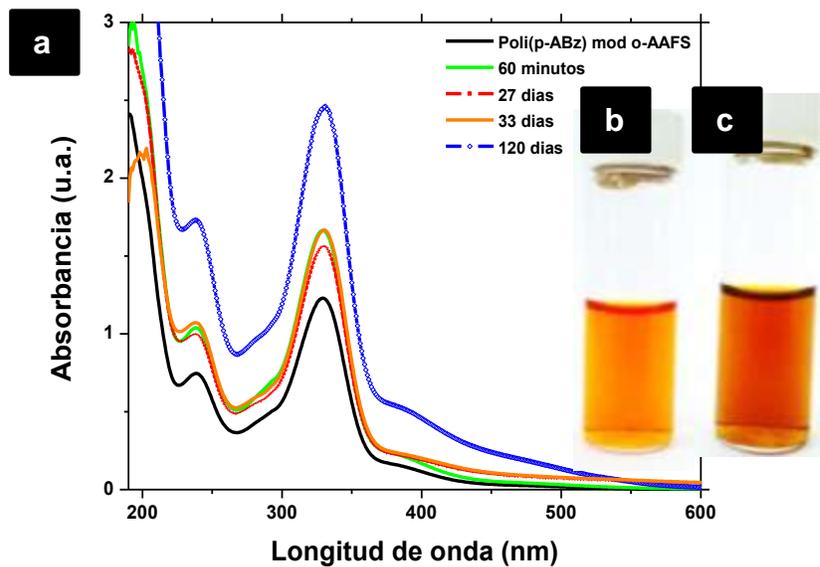
En la **figura 63** se muestran imágenes de SEM de la morfología de las películas obtenidas al evaporar las soluciones del **TpASIM**, con ausencia y presencia de nanopartículas de oro. Las **figuras 63a** y **63b**, corresponden al **TpASIM** en ausencia de nanopartículas de oro, las imágenes muestran que la morfología consta de placas separadas por grietas profundas. Las imágenes muestran la presencia de pequeños agregados de material en la superficie y no se observa crecimiento preferencial en el material. Por su parte las **imágenes 63c** y **63d**, corresponden al **TpASIM** en presencia de nanopartículas de oro. Las imágenes muestran el crecimiento de estructuras dendríticas, cuya formación es debida a la presencia de nanopartículas de oro. Las nanopartículas de oro pueden actuar como un centro de coordinación, que permite ordenar a las moléculas del **TpASIM** en un arreglo de largo alcance, la anisotropía de la conformación espacial de estas moléculas permite tener varios puntos de coordinación sobre una misma molécula, lo cual favorece el crecimiento en múltiples direcciones dando como resultado la formación de la estructura dendrítica. El crecimiento de estas dendritas también puede verse afectado por las fuerzas de repulsión electrostática establecidas entre las nanopartículas coloidales y el macroelectrolito.



**Figura 63.** Imágenes de SEM (a) y (b) microestructura no dendrítica del **TpASIM** sin nanopartículas; (c) y (d) microestructura dendrítica del **TpASIM** con nanopartículas de Au.

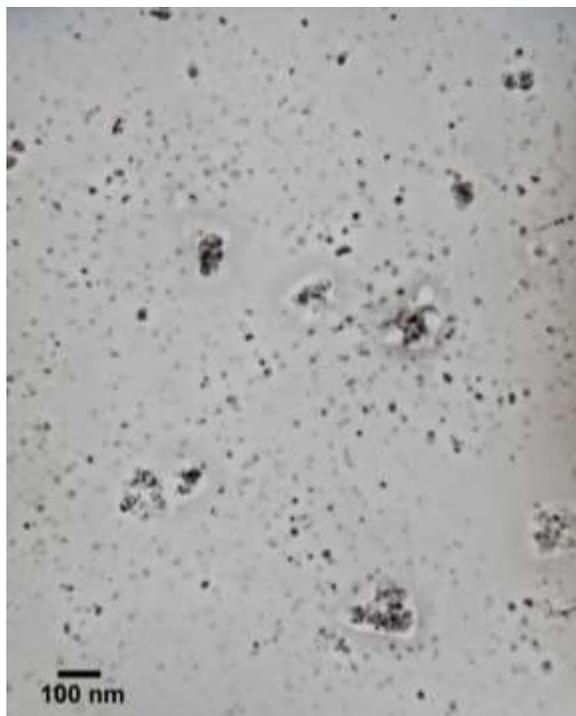
### 2.9.6. Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico (poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS)

En la **figura 64** se muestran los espectros de UV-Vis de la solución obtenida al mezclar la solución de **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** con la solución de  $\text{AgNO}_3$ , los cuales fueron adquiridos a diferentes tiempos de reacción. Durante las primeras semanas de reacción después de la mezcla no se observaron cambios apreciables en los espectros, después de varios meses se observó una banda de absorción en el rango de 380 a 436 nm, que fue atribuida a la banda de SPR de nanopartículas de plata. De este modo, se tiene que el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** es capaz de reducir los iones  $\text{Ag}^+$ , aunque de forma lenta. Por su parte, la solución coloidal de nanopartículas de Ag no mostró cambios significativos de color a lo largo de la reacción, manteniendo su color naranja en todo momento.



**Figura 64.** a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el **poli(p-ABz) mod o-AAFS**, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de Ag recién preparada y c) después de 24 h.

La **figura 65** muestra la imagen de TEM de nanopartículas de plata obtenidas con el **poli(p-ABz) mod o-AAFS**. Se observa que las nanopartículas tienen forma irregular y tamaño aproximado de 30 nm. También se distingue la presencia de algunos agregados de nanopartículas.



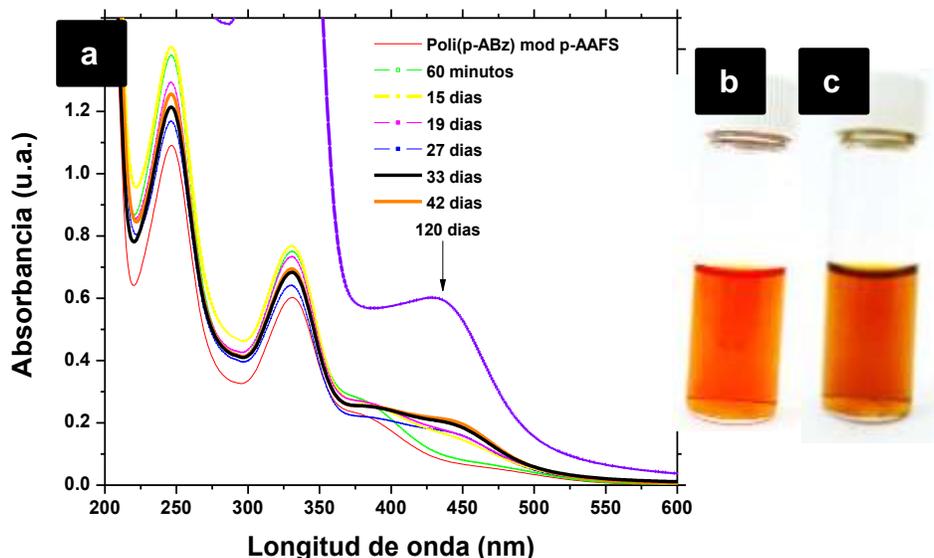
**Figura 65.** Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**.

### **2.9.7. Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico (poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS)**

En la **figura 66** se muestran los espectros de UV-Vis de las solución obtenida al mezclar la solución del **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** con la solución de  $\text{AgNO}_3$ , los cuales fueron adquiridos a diferentes tiempos de reacción. A los 60 min de reacción se detectó una banda de absorción en el rango de 416 a 507 nm, la cual fue atribuida a la SPR de nanopartículas de Ag. La posición e intensidad de esta banda no cambió durante las primeras semanas de reacción. Sin embargo, después de varios meses la banda de SPR alcanza su máxima intensidad mostrando un punto máximo bien definido en 428 nm.

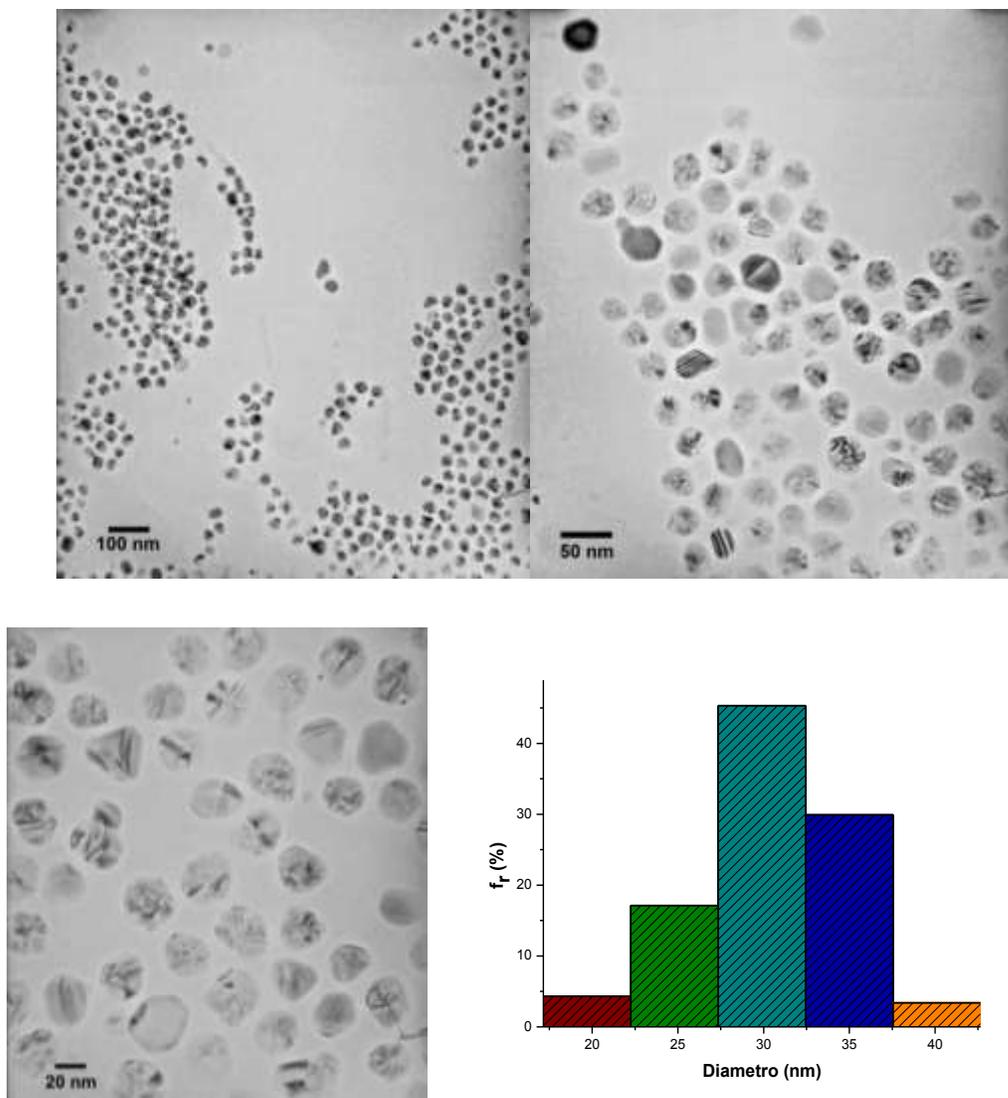
Puede notarse que el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** fue capaz de realizar el proceso de reducción de los iones  $\text{Ag}^+$ , aunque de forma lenta. Finalmente, la solución coloidal no mostró cambios significativos de color a lo largo de toda la reacción. La solución conservó su color naranja en todo momento y sólo se

produjo un incremento en la intensidad del color una vez formadas las nanopartículas (véanse **figuras 66b y 66c**).



**Figura 66.** a) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, b) foto de la solución coloidal de nanopartículas de Ag recién preparada y c) después de 24 h.

Las imágenes de TEM de las nanopartículas de plata estabilizadas por el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** se muestran en la **figura 67**. En las imágenes se observan nanopartículas con forma irregular. Las nanopartículas presentan un tamaño que oscila entre los 17.2 y los 42.2 nm, con un tamaño promedio de 30.5 nm. El 53 % de la población de nanopartículas de plata posee un tamaño en el rango de 27.4 a 32.4 nm (véase **figura 67**), como se observa en el histograma de distribución de tamaño de la **figura 67**. Por lo tanto, este polielectrolito permitió controlar la forma de las nanopartículas de plata, además de controlar el tamaño de las nanopartículas produciendo una distribución de tamaño estrecha.



**Figura 67.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** y su histograma de distribución de tamaño.

### **2.9.8. Formación de nanopartículas de Pd estabilizadas por el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico (poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS)**

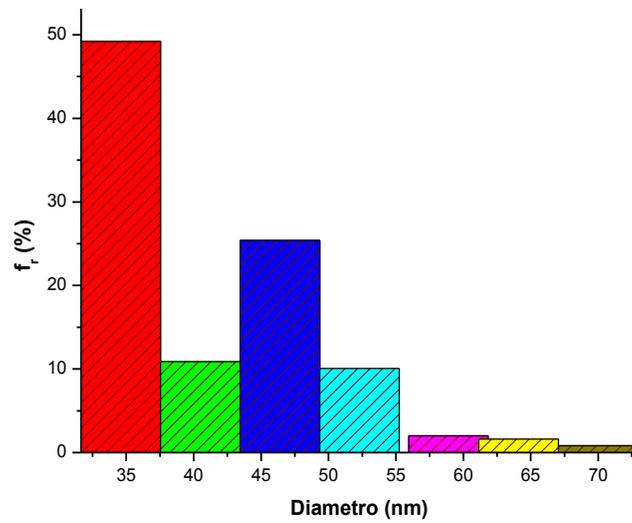
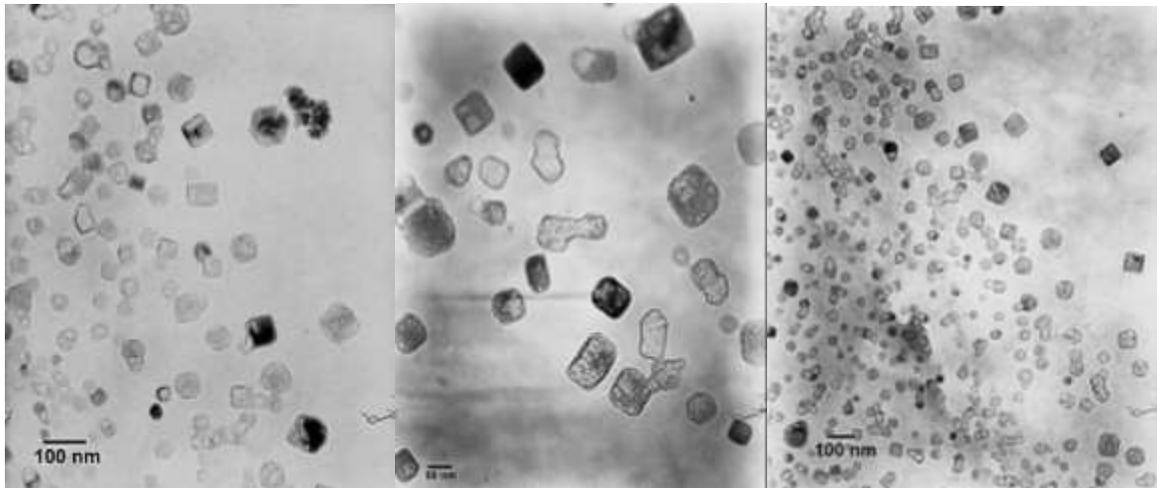
Para la síntesis de nanopartículas de paladio con el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** se empleó NaBH<sub>4</sub> como agente reductor, debido a que el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** no fue capaz de reducir los iones Pd<sup>2+</sup>. Al adicionar la solución de NaBH<sub>4</sub> a la mezcla del **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** con acetato de paladio se observó un

cambio de color de naranja a café (véase **figura 68**). Este cambio de color fue el primer indicio de la reducción de los iones  $\text{Pd}^{2+}$  así como de la formación de las nanopartículas. Debido a que la banda de SPR de nanopartículas de Pd no es detectable por UV-Vis, la formación de nanopartículas de paladio en el sistema fue corroborada mediante TEM.



**Figura 68.** a) Solución inicial de **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS-Pd(OAc)<sub>2</sub>** b) solución de **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS-Pd(OAc)<sub>2</sub>** después de adicionar  $\text{NaBH}_4$  ( $t= 30\text{s}$ ).

La **figura 69** muestra las imágenes de TEM de las nanopartículas de Pd estabilizadas con el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**. Las imágenes revelan que las nanopartículas tienen un tamaño entre los 31.7 y 72.9 nm y que el tamaño promedio es de 40.8 nm. De acuerdo con el histograma de distribución de tamaño, el 60.1 % de las nanopartículas se encuentran en el rango de 31.7 a 43.4 nm. En cuanto a la forma de las nanopartículas, en su mayoría poseen forma esferoidal, aunque también se observan nanopartículas con forma de cubo y paralelepípedo.



**Figura 69.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Pd estabilizadas por el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** y su histograma de distribución de tamaño.

## 2.10. Conclusiones

- Los polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico sintetizados, fueron capaces de reducir los iones  $\text{Au}^{3+}$ , así como de formar y estabilizar nanopartículas de oro. Además, los polielectrolitos **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** y **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** funcionaron como agentes reductores para el ion  $\text{Ag}^+$ .
- El **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** produjo nanopartículas de oro con tamaño y forma controlada, obteniéndose nanopartículas cuasi esféricas con un tamaño promedio de 5.6 nm. Se observó que los polielectrolitos permiten obtener un mejor control sobre el tamaño de las nanopartículas que los macroelectrolitos.
- Los macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico en posición *orto*- formaron nanopartículas de oro con formas diversas, siendo los decaedros y los prismas triangulares y hexagonales las formas más recurrentes.
- Todos los polielectrolitos y macroelectrolitos sintetizados constituyen buenos agentes estabilizantes, pues lograron mantener estables las nanopartículas de oro, plata y paladio en solución coloidal, durante periodos de tiempo mayores a 90 días.
- El **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** no es buen agente reductor para los iones  $\text{Pd}^{2+}$ . Sin embargo, es buen agente estabilizante para la síntesis de nanopartículas de Pd en solución coloidal.

# CAPÍTULO III. REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES E IONES METÁLICOS EMPLEANDO LOS POLIELECTROLITOS Y MACROELECTROLITOS CON GRUPOS ÁCIDO SULFÓNICO

## 3.1. Definición de aguas residuales

Las aguas residuales son el cuerpo líquido de composición variable que resulta del uso industrial del agua. Las aguas residuales constituyen un residuo y no pueden ser usadas directamente por otros usuarios. En general las aguas residuales contienen tres tipos de contaminantes: degradables; no degradables o conservativos; y persistentes o biológicamente acumulativos [98]. Los contaminantes degradables incluyen sustancias orgánicas, inorgánicas y organismos muertos, que pueden desaparecer por descomposición microbiana, o por degradación física y/o decaimiento, en un tiempo relativamente corto. La degradación es un proceso dependiente del tiempo, y cuando un contaminante requiere un tiempo excesivamente largo para su descomposición, se considera que es no degradable. Entre los contaminantes no degradables, se encuentran sustancias químicas inorgánicas como los metales pesados y sustancias orgánicas como los bifenilos policlorados y algunos colorantes. Finalmente los contaminantes persistentes, son aquellas sustancias que tienden a acumularse en la cadena alimenticia como el mercurio, el cadmio, el arsénico, el plomo, el manganeso, los pesticidas, los isótopos radiactivos, entre otros.

La calidad de un agua residual está dada por sus características físicas, químicas y biológicas [99]. Las principales características del agua residual se resumen en la **tabla 13**.

**Tabla 13.** Principales características del agua residual.

Características físicas	Características químicas	Características biológicas
Color	<u>Contenido de sustancias orgánicas</u>	Presencia de animales, plantas, protistas, virus, etc.
Material flotante	Colorantes	
Presencia de sólidos disueltos y suspendidos	Fenoles	
Conductividad	Compuestos orgánicos gaseosos (metano)	
Olor	Plaguicidas	
Temperatura	Grasas y aceites	
Turbidez	Tensoactivos	
Densidad	Proteínas	
	<u>Contenido de sustancias inorgánicas</u>	
	Sustancias alcalinas	
	Sustancias ácidas	
	Metales pesados	
	Compuestos de azufre (sulfatos, sulfitos y sulfuros)	
	Cloruros	
	Compuestos de nitrógeno (nitratos y nitritos)	
	Compuestos de fósforo (fosfatos y fosfitos)	
	Gases (sulfuro de hidrógeno, amoniac)	

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

La descarga directa de aguas residuales sobre cuerpos de agua como ríos, lagos o mares modifica las características del agua ya sean físicas, químicas o biológicas. Los cambios producidos en las características del agua generan diversos efectos negativos sobre la flora, la fauna y la población humana. A esto

se suma el hecho de que sólo el 0.03 % del agua en el planeta está disponible para las actividades humanas. Todos estos aspectos han despertado un creciente interés por desarrollar tecnologías que permitan purificar los cuerpos de agua contaminados por los efluentes de las diferentes industrias. En particular las industrias textil y minero-metalúrgica son consideradas dos de las principales consumidoras de agua, y sus efluentes generan un grave impacto al medio ambiente. A continuación se detallan las características de estos efluentes y algunas de las alternativas desarrolladas para su tratamiento.

### **3.2. Efluentes de la industria textil**

#### **3.2.1. Sustancias colorantes**

El descubrimiento de los colorantes sintéticos ha impactado en gran medida la vida del ser humano. Los colorantes sintéticos poseen características que los hacen más atractivos frente a sus análogos naturales, tales como el bajo costo de producción, procesos de aplicación sencillos, obtención de colores más brillantes y mejor resistencia contra diversos factores ambientales. Estas ventajas han llevado a un mayor consumo de colorantes sintéticos en diversas aplicaciones industriales. Se estima que anualmente se producen en el mundo  $8 \times 10^8$  kg de sustancias colorantes [100], que constituyen un insumo fundamental en la elaboración de productos de diversas industrias como la textil, alimenticia, automotriz, del papel y de los plásticos, entre otras.

Un colorante es una sustancia utilizada para impartir color a un material, del cual se vuelve una parte integral. Los colorantes están formados por grupos de átomos llamados cromóforos y por sustituyentes electroattractores o electrodonadores que intensifican el color, los cuales son llamados auxócromos. Algunos grupos cromóforos comunes son alqueno ( $-C=C-$ ), carbonilo ( $-C=O$ ), imino ( $-C=N-$ ), tiocarbonilo ( $-C=S$ ), azo ( $-N=N-$ ), nitroso ( $-N=O$ ) y nitro ( $-NO_2$ ). Por su parte algunos auxócromos comunes son los grupos amino ( $-NH_2$ ), hidroxilo ( $-OH$ ), carboxilo ( $-COOH$ ) y sulfonilo ( $-SO_3H$ ). Para ser considerado un colorante, una molécula debe contener en su estructura tanto el cromóforo como el auxócromo, los auxócromos además de intensificar el color le confieren a las

moléculas de colorante la capacidad de disociarse electrolíticamente, propiedad que les permite a los colorantes solubilizarse en agua y les da la capacidad de fijarse sobre el material en que son aplicados.

En la industria textil los colorantes son uno de los insumos de mayor consumo, la estructura química de las moléculas del colorante no sólo determina el color observado, sino también la forma en que este interactúa con las fibras textiles, y por consecuencia el método de aplicación. En la **tabla 14** se presentan los tipos de colorantes más empleados en la industria textil y sus características.

**Tabla 14.** Características de diferentes clases de colorantes usados en la industria textil y su método de aplicación [101].

Clase	Características	Sustrato	Interacción colorante-fibra	Método de aplicación
<b>Ácido</b>	Aniónico, soluble en agua.	Nylon, lana, seda.	Atracción electrostática.	Aplicado en baños de tintura neutros y ácidos.
<b>Básico</b>	Catiónico, soluble en agua.	Acrílico.	Atracción electrostática.	Aplicado en baños de tintura ácidos.
<b>Directo</b>	Aniónico, soluble en agua.	Algodón, rayón, cuero, nylon.	Fuerzas intermoleculares, puentes de hidrógeno.	Aplicado en baños neutros o ligeramente alcalinos en presencia de electrolitos adicionales.
<b>Disperso</b>	Muy poco soluble en agua.	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico.	Hidrofóbica, mecanismos en el estado sólido.	Dispersiones acuosas aplicadas por presión a alta temperatura.
<b>Reactivo</b>	Aniónico, soluble en agua.	Algodón, seda, lana.	Enlace covalente.	Los sitios reactivos del colorante reaccionan con grupos funcionales de la fibra para enlazarse covalentemente bajo la influencia de calor y pH alcalino.
<b>Cuba</b>	Coloidal, insoluble.	Algodón, rayón.	Impregnación, reducción y oxidación	Colorantes insolubles en agua son reducidos por hidrosulfito de sodio, una vez agotados sobre la fibra son re-oxidados.

Los efluentes de la industria textil contienen diferentes tipos de colorantes, además de sales minerales, bases, ácidos, aditivos, blanqueadores y detergentes. Los colorantes textiles generalmente son moléculas con alto peso molecular y con estructura compleja. Los productos de descomposición de estas

sustancias son sumamente tóxicos, por lo cual en muchos casos la biodegradación no es posible. La descarga directa de efluentes textiles sobre cuerpos de agua como ríos, lagos o mares modifica diversas características del agua como el color, la penetrabilidad de la luz, la demanda bioquímica de oxígeno, la demanda química de oxígeno, el pH, la temperatura, y la turbidez, además de la liberación de químicos tóxicos.

### **3.2.2. Tecnologías para la remoción de colorantes**

En la literatura se describen una gran variedad de métodos para la decoloración de efluentes de la industria textil, los cuales pueden clasificarse como métodos químicos, físico-químicos y biológicos; algunos de los procesos más comúnmente empleados son la adsorción; la coagulación-floculación; la degradación bacteriana, mediante el uso de lodos activados; la oxidación química, la foto-oxidación, la ozonación; la filtración en membranas, la ósmosis inversa; el intercambio iónico y algunas técnicas electroquímicas.

La remoción de colorantes en aguas contaminadas, resulta complicada debido a la diversidad de sustancias presentes en los efluentes de la industria textil. Algunos procesos comúnmente usados en el tratamiento de aguas residuales, resultan inviables para la remoción de colorantes en efluentes de la industria textil. Por ejemplo, se ha observado una baja eficiencia en la remoción de colorantes textiles mediante el uso de lodos activados, la cual es una tecnología altamente eficiente en la remoción de otras materias orgánicas.

El uso de materiales de tipo polimérico como los polielectrolitos ha constituido una buena alternativa para la remoción de colorantes textiles en aguas contaminadas [102]. Los grupos iónicos presentes en los polielectrolitos, producen un campo electrostático que atrae una gran diversidad de sustancias orgánicas e inorgánicas. La atracción de moléculas con carga opuesta sobre las cadenas de polielectrolitos constituye la base para el desarrollo de tecnologías como el intercambio iónico, la coagulación-floculación, la filtración en membranas y la adsorción en hidrogeles.

### **3.2.3. Polímeros usados como materiales adsorbentes**

La adsorción es el proceso mediante el cual las moléculas, átomos o iones de una sustancia son retenidas sobre la superficie de un material. Existen dos tipos de adsorción: la fisisorción y la quimisorción. En la fisisorción las moléculas del adsorbato (sustancia que se adsorbe) interactúan mediante fuerzas de Van der Waals con la superficie del adsorbente, conservando su identidad química sin cambios. Se caracteriza además por ser un proceso reversible que establece un equilibrio dinámico adsorción-desorción. Por su parte en la quimisorción, el adsorbato se une químicamente a la superficie del adsorbente, modificándose la identidad química de ambos componentes.

La adsorción es uno de los métodos más eficientes para la remoción de colorantes. Entre los factores que afectan el proceso de adsorción, se incluyen las interacciones colorante-adsorbente, el área superficial del adsorbente, el tamaño de partícula, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto. El principal criterio para la selección de adsorbentes está basado en características como la afinidad, selectividad, y posibilidad de regenerar el adsorbente.

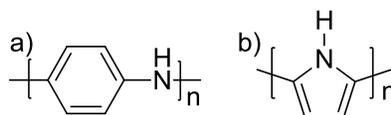
Existe una amplia gama de materiales que han sido empleados como adsorbentes, entre los cuales podemos mencionar los caolines, materiales silíceos como la perlita y la dolomita, las zeolitas; la turba, diferentes tipos de biomasa, materiales de origen natural como el almidón, la celulosa y las ciclodextrinas y el carbón activado [103]. El carbón activado es el material adsorbente más popular para la descontaminación de aguas y ha mostrado gran efectividad en la remoción de diferentes tipos de colorantes. Esta capacidad es principalmente debida a su estructura porosa que le confiere una alta superficie específica, además de que su naturaleza química puede ser modificada por medio de diferentes tratamientos para mejorar sus propiedades [103].

El carbón activado comercialmente disponible se obtenía en un principio a partir de la madera, del carbón mineral, o de la corteza de coco y se consideraba un material altamente costoso [104]. Actualmente, muchos investigadores se han

enfocado en la preparación de materiales adsorbentes, obtenidos a partir de fuentes naturales no convencionales como los desperdicios agrícolas [103]. De este modo se ha disminuido considerablemente el costo del carbón activado, inclusive, en algunos casos es posible emplear los residuos naturales directamente sin carbonizar [105]. Algunos estudios sobre adsorbentes naturales no convencionales han encontrado alternativas prometedoras en desperdicios como la mazorca del maíz [106], el hueso de aguacate [105], la cáscara de tuna [107], el tallo de brócoli [108], las semillas de guayaba [109] y el hueso de mango [110, 111], entre muchos otros [112].

Por su parte, los materiales poliméricos en la actualidad también han despertado interés como materiales adsorbentes. Por ejemplo, diversos derivados entrecruzados del quitosano han sido extensivamente investigados como adsorbentes.

También existe evidencia de que algunos polímeros conductores pueden actuar como adsorbentes. Los reportes realizados por Chowdhury [113] indican que es posible la adsorción de colorantes iónicos como el azul de metileno por polímeros conductores como la polianilina, a la cual, para mejorar su desempeño como adsorbente, se le realizan tratamientos de modificación superficial con HCl o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La capacidad de adsorber colorantes también ha sido observada en el polipirrol [114]. En la **figura 70** se muestran las estructuras de estos dos polímeros adsorbentes de colorantes.

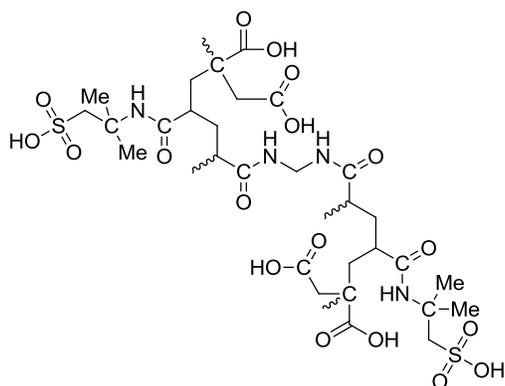


**Figura 70.** Polímeros conductores empleados como adsorbentes: a) polianilina, b) polipirrol.

El estudio de sistemas multicapa basados en polielectrolitos para la adsorción de colorantes también ha sido un campo de sumo interés. Ejemplo de ello son los reportes realizados por Kirstein [115] en los cuales describe la preparación de películas constituidas por capas alternadas de poli(estirensulfonato de sodio) con polietilenimina o poli(hidrocloruro de alilamina), los cuales son capaces de

adsorber colorantes que posean una carga opuesta a la carga de la capa más externa de la película. En estos sistemas se encontró que la adsorción del colorante no ocurre únicamente a nivel superficial, sino también a cierto nivel de profundidad. Por otro lado, Aravind [116] reportó la construcción de un sistema adsorbente multicapa basado en poli(estirensulfonato de sodio) y quitosano.

La formulación de resinas que contengan grupos ionógenos pendientes también resulta una forma interesante de preparar materiales adsorbentes. Kaner y colaboradores [117] realizaron la copolimerización del 1-(clorometil)-4-vinilbenceno con etilenglicoldimetacrilato para obtener un polímero entrecruzado, que posteriormente fue químicamente modificado con ácido aminometanosulfónico. Este polímero mostró capacidad de adsorber diversos colorantes como el azul de metileno y el cristal violeta. Por su parte, Coskun y Delibas [118] reportaron la síntesis de un hidrogel basado en poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico-co-ácido itacónico), el cual mostró alta eficiencia en la adsorción de azul de metileno. La **figura 71** ilustra la estructura de este copolímero usado como hidrogel en la adsorción de colorantes.



**Figura 71.** Poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico-co-ácido itacónico).

Los materiales poliméricos también han sido empleados en la preparación de adsorbentes a base de materiales compuestos. Por ejemplo, el quitosano ha sido utilizado en la preparación de compuestos con montmorillonita, caolín activado, o bentonita [103].

Otro ejemplo de materiales compuestos empleados como adsorbentes, es la sílice mesoporosa impregnada con poli(cloruro de dialildimetilamonio) [119, 120], este material mostró un excelente desempeño en la adsorción de colorantes aniónicos, gracias a la combinación de atracciones electrostáticas con la elevada superficie específica de la estructura porosa del material.

### **3.2.4. Polímeros usados en coagulación-floculación**

La coagulación-floculación consiste en la adición de sustancias químicas que alteren el estado físico de los sólidos disueltos o suspendidos para facilitar su remoción por sedimentación [101]. Los mecanismos involucrados en el proceso de coagulación-floculación incluyen la neutralización de cargas y/o la interacción mediante puentes de hidrógeno. Sin embargo, estos mecanismos no han sido completamente entendidos y por tanto es difícil predecir las condiciones óptimas en las que debe ocurrir dicho proceso. Los aditivos químicos que normalmente están presentes en los efluentes textiles proveen cierta resistencia a la remoción de los colorantes, no obstante la efectividad de la coagulación puede ser optimizada a través del control de parámetros como el pH, las dosis de coagulante y/o de floculante, el tiempo de mezclado y el de asentamiento. El proceso de coagulación floculación muchas veces es usado como un pre-tratamiento, aunque este puede ser sumamente eficiente para ser empleado como la operación principal. Sus principales ventajas son la facilidad de operación y el bajo consumo de energía, además, este proceso exhibe excelente desempeño en la remoción de una amplia gama de colorantes, no obstante, la tecnología de coagulación-floculación tiene como principal desventaja el gran volumen de lodos que se producen al término del tratamiento.

Diversas sustancias de origen inorgánico han sido empleadas como floculantes, pero éstas ya han sido remplazadas por materiales como los polielectrolitos, cuya principal ventaja es la formación de flóculos masivos [101], los cuales permiten aumentar el porcentaje de remoción y disminuir el volumen de lodos producidos.

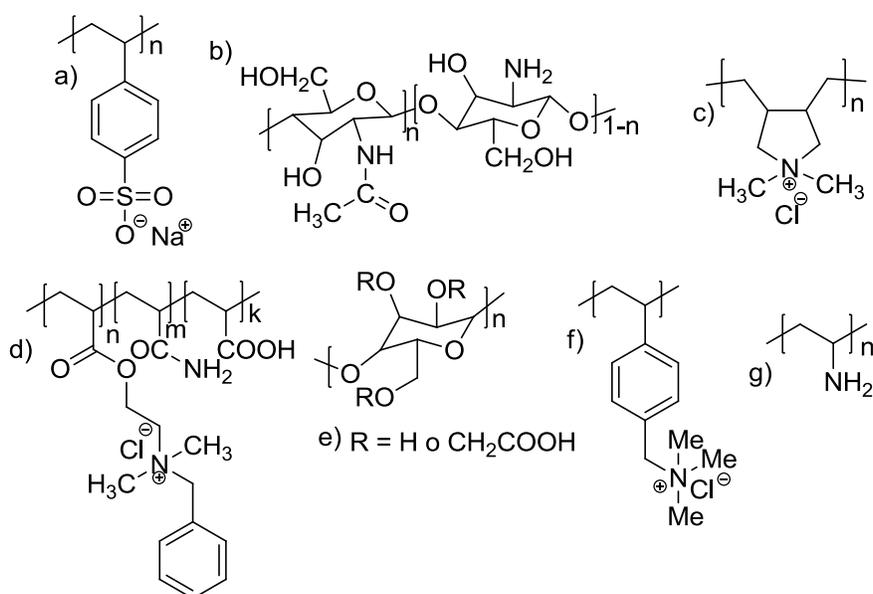
Diversos polielectrolitos han sido estudiados en los procesos de coagulación-floculación. Guibal y colaboradores en sus estudios demostraron la efectividad del quitosano en la coagulación-floculación del azul ácido 92 en medio ácido [121]. Estos estudios también mostraron que el proceso de coagulación es reversible por adición de NaOH 0.1 M, obteniendo un porcentaje de recuperación de quitosano cercano al 100 %. Otros estudios mostraron que el quitosano también presenta alta eficiencia en la coagulación-floculación de algunos colorantes de tipo azo como el negro ácido 1, el violeta ácido 5, y el negro reactivo 5 [100, 122].

Los trabajos realizados por Fang describen el uso de un floculante catiónico derivado de la lignina que fue capaz de remover con éxito colorantes con grupos azo como el negro ácido 1, el rojo reactivo 2 y el rojo directo 23 [123].

Daehne y colaboradores señalaron que los polielectrolitos ácidos en su forma aniónica son capaces de coagular y flocular algunos colorantes catiónicos, tal es el caso del poli(estirensulfonato de sodio) usado en la coagulación-floculación de colorantes como la cianina 5, el naranja de acridina, y la rodamina 6G [102].

Varios autores han sugerido que la eficiencia en la coagulación-floculación de colorantes realizada por polímeros puede ser mejorada si dentro del polielectrolito se incluyen grupos hidrofóbicos [124-126]. Petzold y colaboradores señalan que la combinación de unidades aniónicas y catiónicas sobre una misma cadena polimérica, en presencia de un excedente de unidades de catión, produciría una mayor tendencia a la agregación a causa de las interacciones electrostáticas inter e intramoleculares [127]. Basados en esto, Petzold y colaboradores desarrollaron un polianfolito hidrofóbicamente modificado que combina cationes de alquilamonio, aniones de carboxilo y alquilamidas como grupos hidrofóbicos, el cual mostró un mejor desempeño en la floculación de azul disperso 3, en comparación con los respectivos homopolímeros de peso molecular comparable.

La literatura ha enlistado otros polímeros usados como floculantes entre los cuales podemos mencionar el poli(cloruro de dialildimetilamonio), algunos polímeros derivados de la epíclorohidrina y la dimetilamina, la poli(vinilamina), el poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio), la sal de sodio de la carboximetilcelulosa, algunas poli(acrilamidas) aniónicas y catiónicas, y otros polímeros con grupos de ácidos sulfónico, fosfónico y carboxílico [128, 129]. En la **figura 72** se muestran las estructuras de algunos polielectrolitos empleados como floculantes para la remoción de colorantes textiles.



**Figura 72.** Polielectrolitos empleados como floculantes para colorantes textiles: a) poli(estirensulfonato de sodio), b) quitosano, c) poli(cloruro de dialildimetilamonio), d) polianfolito hidrofóbicamente modificado sintetizado por Petzold, e) carboximetilcelulosa, f) poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio), g) poli(inilamina).

### 3.3. Efluentes de la industria minero-metalúrgica

La extracción de los recursos naturales del subsuelo y su beneficio y refinado, con la utilización de procesos mineros y metalúrgicos, ha generado grandes beneficios económicos y mejorado el desarrollo del nivel de vida de la sociedad. Los residuos generados durante los procesos mineros y metalúrgicos suponen un riesgo para el medio ambiente y sus ecosistemas. La minería y la metalurgia extractiva suponen una de las principales causas de contaminación del

medio ambiente. Sus efectos están presentes en mayor o menor medida sobre todas las áreas del planeta donde se explotan yacimientos de minerales sólidos, líquidos y gaseosos [130]. Los contaminantes más habituales de la industria minero metalúrgica se enlistan en la **tabla 15**.

**Tabla 15.** Residuos comunes de la industria minero-metalúrgica [130].

Clasificación	Tipos de residuos
<b>Estériles de mina</b>	Sólidos (polvo, suelo, rocas)
<b>Residuos metalúrgicos del proceso de concentración o beneficio</b>	Sólidos, líquidos (iones metálicos en solución) y gases
<b>Residuos de la industria del refinado</b>	Sólidos, líquidos y gases
<b>Residuos sólidos orgánicos</b>	Materia orgánica
<b>Residuos sólidos industriales no peligrosos</b>	Chatarra liviana, chatarra pesada, vidrios, plásticos no contaminados, maderas, residuos comunes.
<b>Residuos sólidos industriales peligrosos</b>	Baterías, pilas, lámparas, tierra contaminada con hidrocarburos

La contaminación por iones metálicos constituye el principal problema ambiental generado por las aguas residuales de la industria minero-metalúrgica. Una gran diversidad de métodos para la remoción de iones metálicos ha sido desarrollada, e incluyen la precipitación química, el intercambio iónico, la adsorción, la filtración en membranas y las técnicas de tratamiento electroquímico. La selección apropiada de un método para la remoción de iones metálicos pesados deberá considerar diversos factores como la concentración inicial de metal, los componentes presentes en las aguas residuales, el capital disponible y costo de operación, flexibilidad de la planta de tratamiento, y el impacto ambiental, entre otras [131]. A continuación se describen algunas de las técnicas más empleadas en el tratamiento de aguas residuales de la industria minero metalúrgica.

### **3.3.1. Precipitación química**

La precipitación química es un método efectivo y uno de los más empleados en procesos industriales, debido a su bajo costo de operación y facilidad de operación. La precipitación química consiste en hacer reaccionar un reactivo apropiado con iones de metales para formar precipitados insolubles, que pueden ser separados por sedimentación o filtración. Los procesos convencionales se basan en el uso de hidróxidos o sulfuros, aunque también son empleados diversos agentes quelantes. La precipitación química está adaptada al tratamiento de aguas residuales que contienen iones metálicos en concentraciones elevadas, y su uso es inefectivo cuando la concentración del metal es baja. Además la gran cantidad de lodos generados después del tratamiento genera graves problemas de contaminación secundaria [131].

### **3.3.2. Intercambio iónico**

Los procesos de intercambio iónico han sido ampliamente usados para remover iones metálicos en aguas residuales debido a sus múltiples ventajas como su elevada capacidad de tratamiento y su alta eficiencia en la remoción. Las resinas de intercambio iónico ya sean sintéticas o naturales, tienen capacidad específica para intercambiar sus cationes por los iones de metales pesados presentes en las aguas residuales. La mayor parte de los intercambiadores iónicos son resinas con grupos ácidos fuertes como el ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), y grupos ácidos débiles como los ácidos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ). Los protones presentes en estos grupos ácidos actúan como cationes intercambiables por otros cationes metálicos. Además de las resinas sintéticas, existen intercambiadores iónicos de origen natural como las zeolitas, las cuales han sido ampliamente utilizadas en la remoción de iones de metales pesados debido a su bajo costo y gran abundancia [131].

### **3.3.3. Adsorción**

La adsorción es reconocida por su alta capacidad remover iones metálicos incluso a concentraciones sumamente bajas. En muchos casos el proceso de

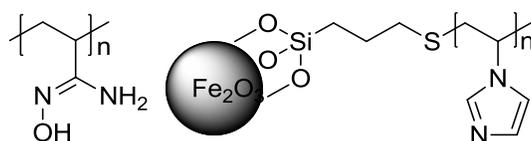
adsorción es reversible, lo cual permite regenerar el adsorbente mediante un proceso de desorción. Existe una amplia gama de materiales adsorbentes para la remoción de iones metálicos; entre ellos el carbón activado destaca por su gran capacidad de adsorción debida a la enorme área superficial que posee [131].

Los nanotubos de carbono (NTCs) poseen un gran potencial para la remoción de iones metálicos como el plomo, cadmio, cromo, cobre y níquel. La adsorción de iones de metales pesados sobre NTCs ocurre a través de atracción electrostática e interacción química entre los iones metálicos y los grupos funcionales presentes en la superficie de los NTCs. Las capacidades de adsorción de los NTCs suelen mejorarse de forma significativa después del tratamiento oxidativo con soluciones de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaClO}$  y  $\text{KMnO}_4$  [131].

Los adsorbentes de bajo costo son un campo de estudio de sumo interés, en la búsqueda de alternativas económicas para el tratamiento de efluentes con iones metálicos pesados. Entre los adsorbentes de bajo costo destacan algunos de origen mineral como la montmorillonita y la caolinita modificada. Es bien sabido que los materiales provenientes de desperdicios celulósicos pueden ser recuperados y empleados como adsorbentes de bajo costo en la remoción de metales pesados. Después de un tratamiento de modificación química, los adsorbentes celulósicos muestran buena capacidad de adsorción para los iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . Wan Nghah [132] ha enlistado algunos de los adsorbentes celulósicos estudiados para la remoción de iones metálicos, entre ellos están la cáscara de arroz, el bagazo de caña de azúcar, la ceniza de caña de azúcar, el aserrín, el salvado de trigo, la mazorca de maíz, diferentes tipos de maleza, desechos de frutas y verduras como la cáscara de plátano, residuos de zanahoria, cáscaras de cacahuate, pulpa de remolacha, fibras naturales, y los desperdicios de yuca.

Existen reportes de diferentes estudios sobre la remoción de iones metálicos, en los cuales se han empleado materiales poliméricos como adsorbentes. Estudios realizados por Rhazi [133] sobre la adsorción de diferentes iones de metales de transición sobre películas de quitosano, mostraron que este

polímero es capaz de retener de forma selectiva iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , mostrando menor afinidad hacia los iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , estas películas también mostraron alta afinidad hacia algunos iones de metales de tierras raras como  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ . Salehizadeh y Shojaosadati [134] reportaron el uso de un polisacárido producido por un bacilo, como material adsorbente en la remoción no selectiva de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ; mostrando que el porcentaje de adsorción máximo, se logra a un pH óptimo, y que el proceso de adsorción se ve afectado por la presencia de otros iones. Por su parte Saeed reportó la síntesis de nanofibras de acrilonitrilo modificadas químicamente con grupos amidoxima, las cuales fueron empleadas en la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Las nanofibras adsorbentes mostraron la capacidad de regenerarse mediante el tratamiento con ácido nítrico, para su posterior reuso. Wan Nghah y colaboradores estudiaron la preparación de adsorbentes mediante el entrecruzamiento del quitosano, empleando glutaraldehído, epiclorohidrina y etilenglicoldiglicidil éter como agentes entrecruzantes, y su posterior uso en la remoción del ión  $\text{Cu}^{2+}$ . Los estudios de Takafuji [135] describen el uso del poli(1-vinilimidazol) con nanopartículas magnéticas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  injertadas, para la remoción de iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ ; sus estudios concluyeron que este material también es capaz de separar de forma selectiva el ion  $\text{Cu}^{2+}$  en el sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  en un rango de pH de 3-7. Las estructuras de algunos adsorbentes poliméricos empleados en la remoción de iones metálicos se muestran en la **figura 73**.



**Figura 73.** Polímeros adsorbentes empleados en la remoción de iones metálicos: a) PAN-modificado, b) poli (1-vinilimidazol) con  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3.3.4. Coagulación-floculación

Muchos coagulantes han sido ampliamente usados en el tratamiento convencional de aguas residuales que contienen iones metálicos pesados, como

el sulfato de aluminio, el sulfato ferroso y el cloruro férrico, los cuales realizan una remoción efectiva de iones metálicos y otras impurezas mediante la neutralización de cargas formando precipitados amorfos [131]. Por su parte los floculantes de uso más común en la remoción de iones metálicos incluyen al sulfato poliférrico, el ácido poliacrílico y la poliacrilamida. En la práctica, muchas veces resulta imposible lograr una buena remoción de iones metálicos en los efluentes mediante el uso de floculantes comunes. Por esto han sido desarrollados nuevos polímeros floculantes como el mercaptoacetil quitosano [131], y la poli(4-vinilpiridina) [136].

### **3.3.5. Filtración en membranas**

La filtración en membranas puede considerarse uno de los métodos más eficaces en la remoción de iones metálicos, sin embargo es una tecnología sumamente costosa, además la contaminación de la membrana debido al uso, y su baja permeabilidad al flujo limitan su uso a gran escala [131]. Algunos ejemplos de membranas son aquellas basadas en poli(estirensulfonato de sodio) para la recuperación del ión  $\text{Cu}^{2+}$  [137]; poliétersulfona también empleada en la ultrafiltración de  $\text{Cu}^{2+}$  [138], polietilenimina y alcohol polivinílico empleadas en la retención de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  [139].

### 3.4. Desarrollo experimental

#### 3.4.1. Equipo

El análisis espectrofotométrico fue realizado en un espectrofotómetro HACH modelo DR 5000. Las soluciones de colorante se colocaron en celdas tubulares de vidrio y se utilizó agua destilada como disolvente.

Las concentraciones de Fe, Cu, Ni y Zn fueron determinadas por absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 2380. La concentración de Pb fue determinada en un espectrofotómetro Varian modelo SpectrAA 880. Todas las mediciones fueron realizadas por el método de flama.

Los espectros de absorción infrarroja (FT-IR) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Frontier, empleando un accesorio de reflectancia totalmente atenuada (ATR) con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para su estudio las muestras fueron secadas a  $80\text{ °C}$  durante 6 horas.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas en un microscopio JEOL modelo JSM-6300. Las muestras fueron montadas sobre una cinta de grafito y posteriormente se recubrieron con oro.

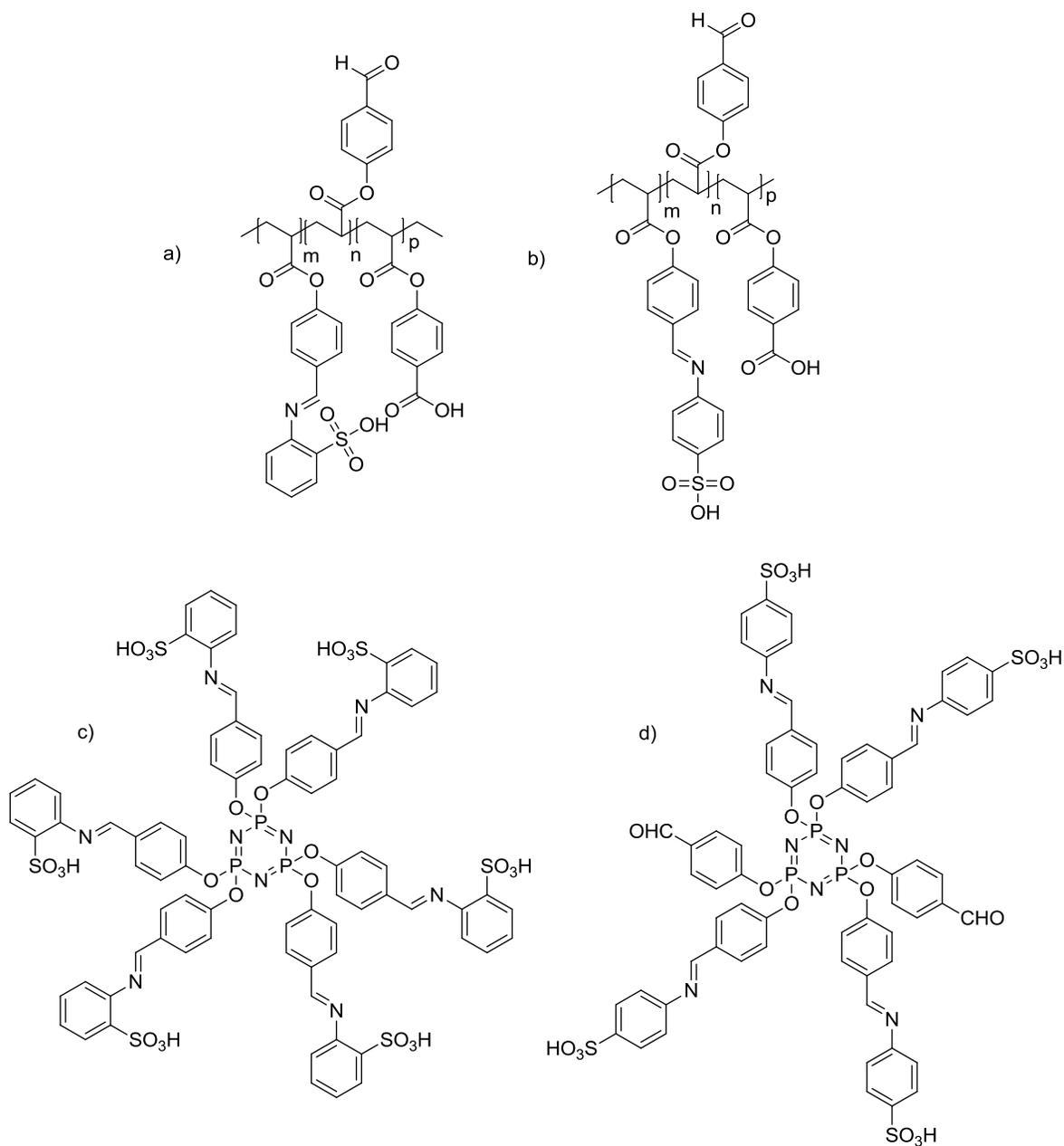
Los ensayos de coagulación-floculación (prueba de jarras) se realizaron en un equipo de prueba de jarras marca PHIPPS & BIRD modelo 770-901B.

El volumen de sólidos sedimentables fue determinado en un cono Imhoff de 1 L de capacidad durante un tiempo de 1 h. El estudio fue realizado por duplicado.

#### 3.4.2. Reactivos

Los materiales utilizados en esta sección fueron los polielectrolitos **Poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** y **Poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**, y los macroelectrolitos **HoASIM** y **TpASIM**, los cuales fueron sintetizados según los procedimientos descritos en las secciones 1.7.3 y 1.7.4. Para su uso como adsorbentes, los materiales fueron triturados y tamizados, posteriormente se seleccionaron los sólidos con un tamaño

de partícula en el rango de 74 a 250  $\mu\text{m}$  (mallas 200 y 60). Las estructuras de los materiales adsorbentes se muestran en la **figura 74**.



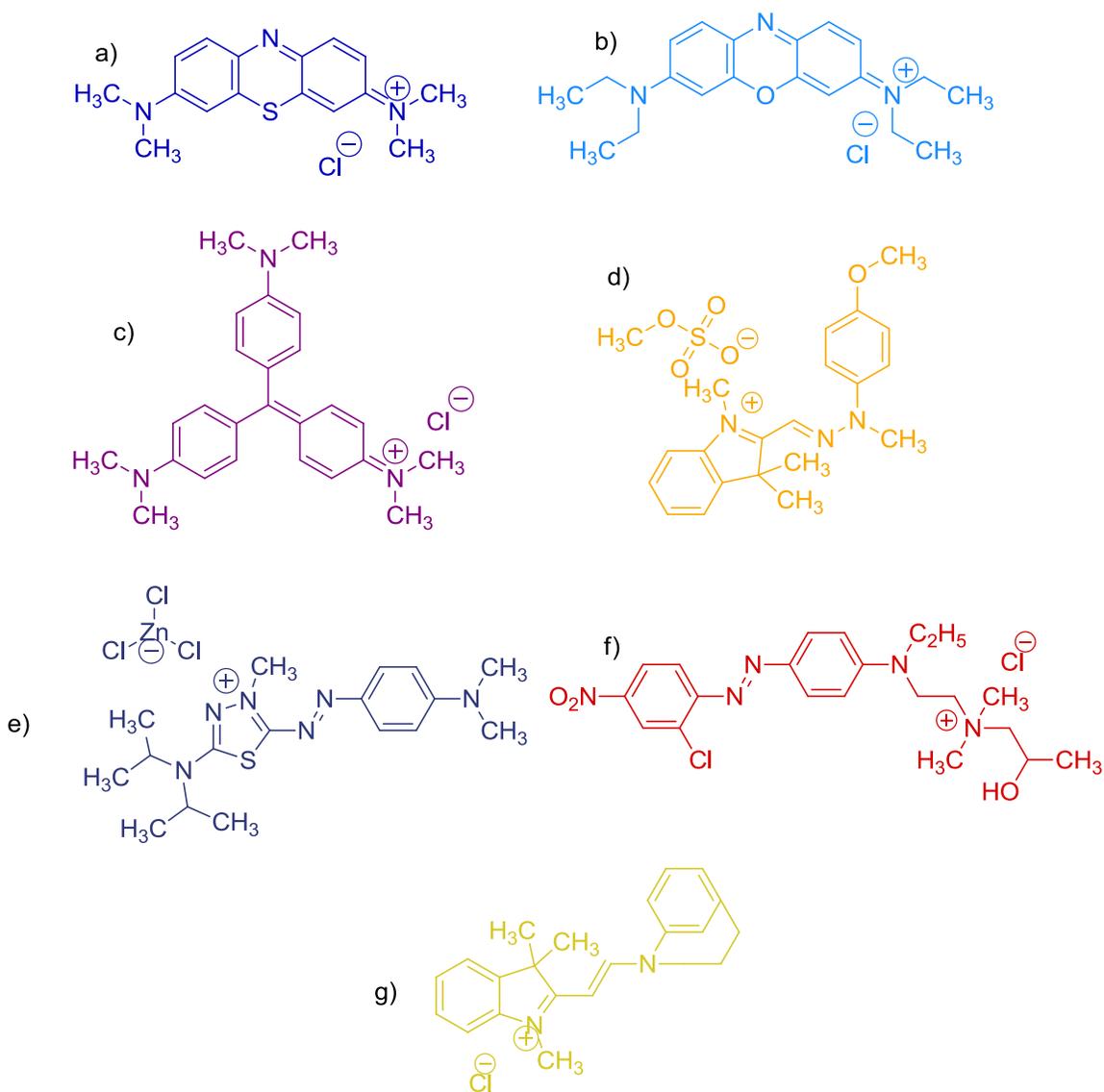
**Figura 74.** Estructuras de los polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos de ácido sulfónico usados como adsorbentes: a) **Poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, b) **Poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**, c) **HoASIM**, d) **TpASIM**.

Los colorantes azul de metileno y cristal violeta fueron adquiridos en Merck Company; los colorantes rojo maxilón 2GL 200%, amarillo astrazón 200%, amarillo

oro GL maxilón 200%, azul astrazón FGRL 200% y azul BG astrazón 200% fueron adquiridos como productos de uso industrial, todos los colorantes se usaron tal como fueron recibidos sin ningún tratamiento previo. En la **tabla 16** se presentan algunos datos correspondientes a los colorantes analizados, y la **figura 75** muestra las estructuras moleculares de los diferentes colorantes. El hidróxido de sodio fue adquirido en J.T. Baker (NaOH, 40 g/mol, pureza 97%). El ácido sulfúrico fue adquirido en Meyer (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98.08 g/mol, pureza 98.2%, ρ = 1.84 g/cm<sup>3</sup>). El cloruro (hidroxicloruro de aluminio, Al<sub>2</sub>[Cl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]) fue adquirido como una solución al 10% m/V en agua, grado industrial.

**Tabla 16.** Características de los colorantes estudiados.

Colorante	Nombre genérico (Colour Index)	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Clasificación (Colour Index)	λ <sub>max</sub> (nm)
<b>Azul de metileno</b>	Azul básico 9	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	319.85	Tiazina	664
<b>Cristal violeta</b>	Violeta básico 3	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> Cl	407.98	Triarilmetano	590
<b>Rojo maxilón 2GL 200%</b>	Rojo básico 18	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	470.39	Azo	486
<b>Azul BG astrazón 200%</b>	Azul básico 3	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> OCl	359.89	Oxazina	654
<b>Amarillo astrazón 200%</b>	Amarillo básico 21	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> Cl	340.90	Metino	425
<b>Azul astrazón FGRL 200%</b>	Azul básico 159 y azul básico 3 (mezcla en proporción 5:1 m/m)	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> N <sub>6</sub> SCl <sub>3</sub> Zn; C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> OCl	519.24; 359.89	Azo, oxazina	602
<b>Amarillo oro maxilón GL 200%</b>	Amarillo básico 28	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	433.52	Metino	439

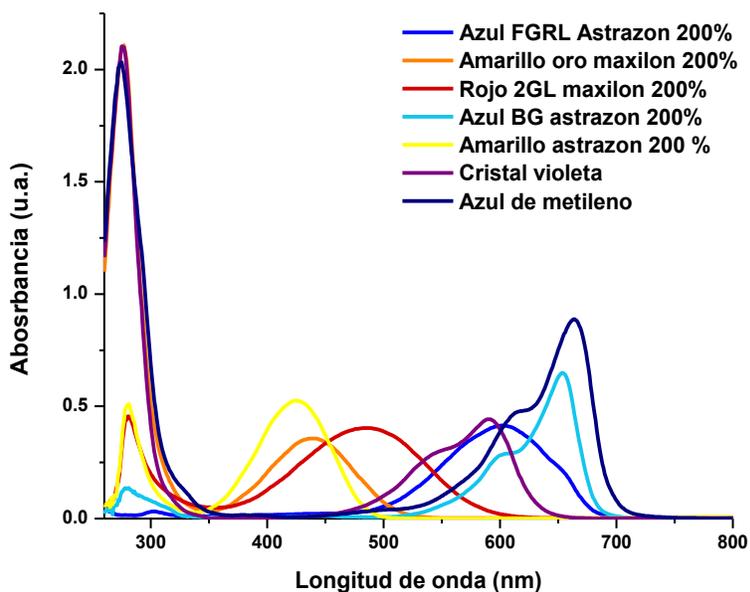


**Figura 75.** Estructuras de los colorantes estudiados: a) azul básico 9, b) azul básico 3, c) violeta básico 3, d) amarillo básico 28, e) azul básico 159, f) rojo básico 18 y g) amarillo básico 21.

Las aguas residuales para las pruebas de coagulación-floculación fueron obtenidas directamente de los efluentes de una industrial textil, se analizaron tres efluentes distintos que contenían colorantes de tipo reactivo, cuba y naftol. También se analizaron aguas residuales de un proceso de flotación. Todos los efluentes fueron usados sin tratamiento previo.

### 3.4.3. Curvas de calibración de colorantes

Para el análisis cuantitativo de adsorción de colorantes en solución modelo, se construyeron curvas de calibración de cada uno de los colorantes estudiados, las curvas de calibración fueron calculadas a partir de la absorbancia (**A**) de soluciones de concentración conocida en el rango de 200 a 2000 mg/L; las ecuaciones correspondientes a las curvas de calibración para cada uno de los colorantes se presentan en la **tabla 17**. Las mediciones de absorbancia fueron realizadas en la región visible del espectro electromagnético y la longitud de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{\text{max}}$ ) fue seleccionada como la longitud de onda de detección en cada una de las soluciones. Previo a la construcción de las curvas de calibración se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis de cada uno de los colorantes en el rango de 260 a 800 nm, los cuales son mostrados en la **figura 76**.



**Figura 76.** Espectros de absorción UV-Vis de los colorantes analizados.

**Tabla 17.** Curvas de calibración de los colorantes.

Colorante	Curva de calibración	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )
<b>Azul de metileno</b>	$Conc.(mg/L) = \frac{A}{0.2365}$	0.9985
<b>Cristal violeta</b>	$Conc.(mg/L) = \frac{A}{0.2477}$	0.9983
<b>Rojo maxilón 2GL 200%</b>	$Conc.(mg/L) = \frac{A}{0.0612}$	0.9987
<b>Azul BG astrazón 200%</b>	$Conc.(mg/L) = \frac{A}{0.1764}$	0.9987
<b>Amarillo astrazón 200%</b>	$Conc.(mg/L) = \frac{A}{0.059}$	0.9977
<b>Azul astrazón FGRL 200%</b>	$Conc.(mg/L) = \frac{A}{0.0588}$	0.9975
<b>Amarillo oro maxilón GL 200%</b>	$Conc.(mg/L) = \frac{A}{0.0534}$	0.9995

Debido a que los coeficientes de absorptividad molar de los colorantes son muy elevados, no fue posible realizar mediciones directas sobre algunas soluciones. Se tomaron alícuotas de cada una de las soluciones y estas fueron diluidas en un volumen conocido de agua. El factor de dilución  $F_{dilución}$  para cada una de las nuevas soluciones está expresado como

$$F_{dilución} = \frac{V_t}{V_a}$$

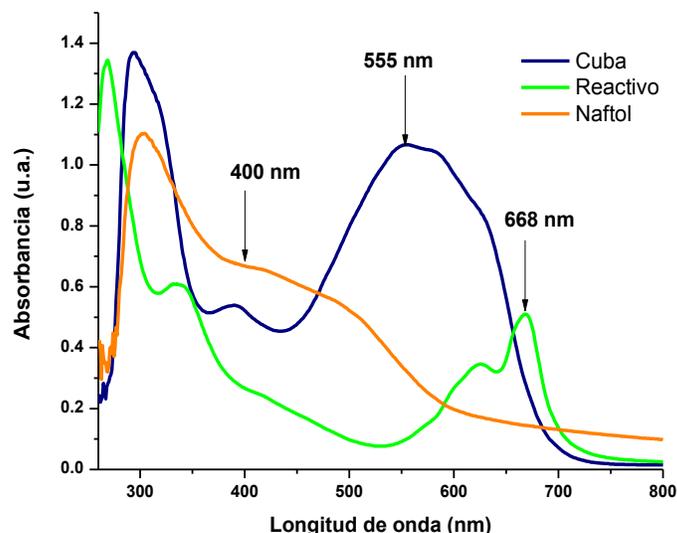
Donde  $V_t$  es el volumen total de la solución y  $V_a$  es el volumen de la alícuota.

La absorbancia real  $A_{real}$  de las soluciones primarias está dada por el producto de la absorbancia de la dilución  $A_{dilución}$  por su factor de dilución  $F_{dilución}$ .

$$A_{real} = A_{dilución} * F_{dilución}$$

En el análisis cuantitativo de colorantes de las aguas residuales no fue posible construir curvas de calibración, por lo que la cuantificación se realizó en base a las mediciones de absorbancia a una longitud de onda determinada. Para los efluentes con colorantes reactivo y cuba se empleó  $\lambda_{max}$  como como longitud

de onda para la detección en las mediciones espectrofotométricas. El espectro de absorción de los efluentes con naftoles no muestra ningún pico de absorción distinguible en la región visible, por lo cual se estableció 400 nm como longitud de onda de detección en estos efluentes. Los espectros de absorción correspondientes a los efluentes tratados se muestran en la **figura 77**.



**Figura 77.** Espectros de absorción de los efluentes tratados por coagulación-floculación.

#### 3.4.4. Adsorción estática de colorantes

El estudio de la adsorción de colorantes básicos sobre los polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos de ácido sulfónico fue realizado por adsorción estática. En un vial de vidrio se colocaron 0.025 g de material adsorbente, se añadieron 5 mL de solución de colorante con una concentración de 500 ppm, obteniendo una relación entre la masa del adsorbente y el volumen de solución (m/V) de 5 g/L. La mezcla fue agitada con un agitador de tipo orbital durante 60 minutos a temperatura ambiente, posteriormente las muestras fueron mantenidas a 30 °C en ausencia de movimiento hasta completar un tiempo de contacto de 72 h. Al término de este tiempo se determinó la concentración de colorante en la fase líquida por espectrofotometría.

La cantidad de colorante adsorbido  $a$  por cantidad de adsorbente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) fue determinada mediante la ecuación

$$a = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m_{ads}}$$

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

El porcentaje de adsorción fue calculado mediante la ecuación

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} * 100$$

### 3.4.5. Desorción de colorantes

Para el estudio de desorción sólo fueron analizados aquellos materiales que presentaron mejores resultados en el proceso de adsorción: **poli(p-ABz) mod p-AAFS** y **TpASIM**. Concluido el proceso de adsorción estática, la fase líquida fue extraída, y el residuo sólido fue secado a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. El material sólido fue puesto en contacto con 5 mL de agua destilada, las muestras fueron agitadas en un agitador orbital por 60 minutos a temperatura ambiente, y la cantidad de colorante desorbido fue cuantificada por espectrofotometría. Posteriormente las muestras fueron calentadas hasta llegar a  $60^\circ\text{C}$  y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, de igual manera la concentración de colorante en la fase líquida fue analizada por espectrofotometría.

El porcentaje de desorción está dado por la ecuación

$$\% \text{ Desorción} = \frac{C_d}{(C_i - C_{eq})} * 100$$

Donde  $C_d$  es la concentración de colorante desorbido ( $\text{mg/L}$ ).

### 3.4.6. Construcción de isotermas de adsorción

Se construyeron isotermas de adsorción para los materiales adsorbentes **poli(p-ABz) mod p-AAFS** y **TpASIM** con los colorantes azul de metileno, cristal violeta, amarillo astrazón 200%, rojo maxilón 2GL 200% y azul astrazón FGRL 200%. Se prepararon soluciones de colorantes con una concentración de 200, 500, 800, 1100, 1400, 1700 y 2000 ppm. La adsorción fue realizada bajo el mismo procedimiento descrito en la **sección 3.4.4** empleando una proporción m/V de 5 g/L. La concentración de colorante en el medio líquido fue analizada por espectrofotometría. A partir del análisis de los datos obtenidos se construyó una curva de la cantidad adsorbida ( $a$ ) como función de la concentración de equilibrio ( $C_{eq}$ ) que corresponde a la isoterma de adsorción.

Para el estudio analítico del proceso de adsorción, los datos obtenidos anteriormente fueron tratados aplicando la ecuación de Langmuir, y se obtuvieron los parámetros  $a_m$  y  $K_L$ . La ecuación de Langmuir está dada por:

$$a = \frac{a_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

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

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m}$$

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

$$a_m = \frac{1}{m}$$

Mientras que la constante de Langmuir fue determinada según la expresión

$$K_L = \frac{1}{b a_m}$$

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

En este trabajo se consideró que las isothermas de adsorción se ajustaban a la ecuación de Langmuir, cuando el cuadrado del coeficiente de correlación ( $R^2$ ), de la transformada lineal fue superior a 0.9900. Los datos que no cumplieron con esta condición fueron tratados con la ecuación de Freundlich, la cual está dada por:

$$a = K_F C_{eq}^{1/n}$$

Donde  $K_F$  es la constante de Freundlich y expresa la capacidad de adsorción del adsorbente, mientras mayor es su valor, mayor es su capacidad de adsorción y  $n$  es una constante empírica que describe la heterogeneidad del sistema. Los valores de la constante de Freundlich  $K_F$  y  $n$  fueron calculados a partir de la forma lineal de la ecuación de Freundlich, que está representada como

$$\ln a = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \ln K_F$$

Se construyó una gráfica del logaritmo natural de la cantidad adsorbida  $\ln a$ , como función del logaritmo natural de la concentración de equilibrio  $\ln C_{eq}$ , a partir de la pendiente  $m$  de la recta obtenida, se tiene que

$$n = \frac{1}{m}$$

Y a partir de la ordenada al origen  $b$ , se puede determinar la constante de Freundlich

$$K_F = e^b$$

A diferencia de la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich establece que existe una distribución de energía entre los sitios activos de adsorción, tal que la entalpía molar de adsorción disminuye logarítmicamente conforme aumenta la distancia a la superficie. Se consideró que las isotermas de adsorción se ajustaban a la ecuación de Freundlich cuando el cuadrado del coeficiente de correlación fuese mayor a 0.9900.

### **3.4.7. Adsorción de colorantes en agua residual**

Para el estudio de adsorción de colorantes en agua residual se emplearon aguas residuales con colorantes cuba. El proceso de adsorción fue realizado según el procedimiento descrito en la sección 3.4.4, empleando también una proporción m/V de 5 g/L. Al término del tiempo de adsorción, el porcentaje de colorante adsorbido fue calculado por comparación de los valores de absorbancia a 400 nm. Para determinar la mejora en la calidad del agua residual se realizaron mediciones de pH y conductividad sobre los efluentes tratados y sin tratar. Para la determinación del contenido de sólidos totales (ST) se colocaron 5 mL de agua residual en una cápsula de porcelana mantenida a peso constante. Las muestras fueron calentadas a 90°C hasta evaporar la fase líquida. Las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente en un desecador y se mantuvieron dentro hasta alcanzar nuevamente una masa constante. Los sólidos totales (ST) fueron calculados a partir de la ecuación

$$ST \text{ (mg/L)} = \frac{(P2 - P1) * 1000000}{V_{muestra} \text{ (mL)}}$$

Donde P1 y P2 representan las masas inicial y final de la cápsula de porcelana respectivamente y  $V_{muestra}$  corresponde al volumen de la muestra.

Para la determinación de los sólidos suspendidos (SS), se filtraron 5 mL de agua residual en un crisol de Goch con un filtro de celulosa mantenido a peso constante. Posteriormente, el crisol de Goch fue secado a 90 °C y enfriado a temperatura ambiente. Una vez alcanzado un peso constante el crisol fue pesado nuevamente. Los sólidos suspendidos totales (SS) fueron calculados por medio de la ecuación

$$SS \text{ (mg/L)} = \frac{(P3 - P4) * 1000000}{V_{muestra} \text{ (mL)}}$$

En la cual P3 y P4 corresponden a las masas inicial y final del crisol de Göch respectivamente, y  $V_{muestra}$  es el volumen de la muestra.

Los sólidos disueltos (SD) fueron determinados a partir de la diferencia entre los sólidos totales y los sólidos suspendidos totales, a partir de la ecuación

$$ST = SS + SD$$

Finalmente, la DQO, sólidos en suspensión y color fueron determinados por espectrofotometría.

#### **3.4.8. Remoción de colorantes textiles por coagulación-floculación**

El **poli(p-ABz) mod p-AAFS** fue probado como agente de coagulación-floculación en el tratamiento de tres efluentes textiles diferentes, los cuales contenían colorantes de tipo reactivo, cuba y naftol en cada caso (véanse **figuras 78 y 79**). Se preparó una solución de **poli(p-ABz) mod p-AAFS** (0.1 % m/V) en NaOH 0.05 M.

El ensayo se realizó bajo un procedimiento estandarizado que consiste en agitar los efluentes dentro de cada jarra a 100 rpm durante un minuto, a fin de homogeneizar las soluciones. Posteriormente, se disminuyó la velocidad de agitación a 25 rpm, y durante los 30 segundos siguientes se agregaron el coagulante (clurón) y/o el floculante a las jarras. En las pruebas donde se adicionó clurón y **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**, se adicionó primeramente el clurón y después el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**. Finalmente las mezclas fueron agitadas durante 10 min a 25 rpm para inducir la formación de flóculos, y al término de este tiempo se detuvo la agitación y se determinó el tiempo de sedimentación. Los parámetros absorbancia, color y sólidos en suspensión fueron analizados por métodos espectrofotométricos. Se realizaron mediciones de conductividad y pH.



**Figura 78.** Prueba de jarras para los efluentes con colorantes reactivo (verde) y cuba (azul).



**Figura 79.** Prueba de jarras para efluentes con colorantes de tipo naftol.

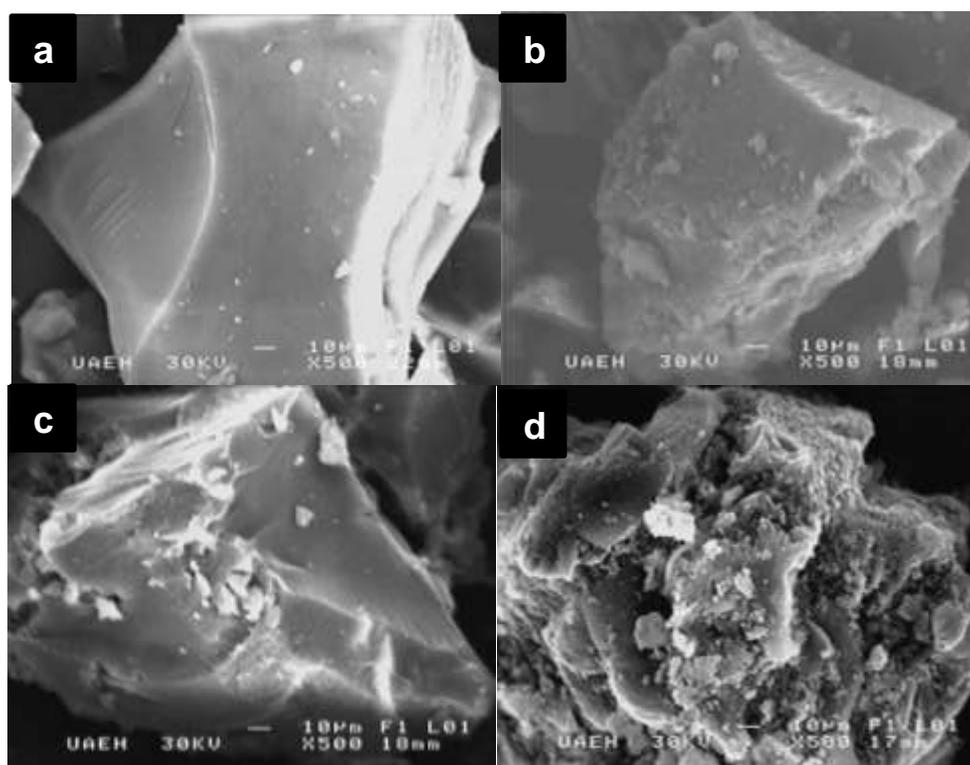
### **3.4.9. Adsorción de iones metálicos en agua residual**

Para la adsorción de iones metálicos se empleó el mismo procedimiento descrito en la sección 3.4.4, con una relación m/V de 5g/L. La concentración de Pb, Fe, Cu, Zn y Ni fue determinada por absorción atómica. Se realizaron mediciones de pH y conductividad y se cuantificó el contenido de sólidos disueltos y totales. Además, la DQO, sólidos en suspensión y color fueron analizados por espectrofotometría.

### 3.5. Resultados

#### 3.5.1. Análisis por SEM

En la **figura 80** se muestran las imágenes de SEM de los materiales adsorbentes sintetizados. Las imágenes muestran que las partículas de los adsorbentes **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** y **HoASIM** presentan una superficie lisa con partículas adheridas, las cuales provienen del proceso de trituración. Por su parte, el **TpASIM** presenta una superficie rugosa con una gran cantidad de partículas adheridas, lo cual también es consecuencia de la acción mecánica ejercida sobre las partículas durante la trituración. En todos los casos se observa que las partículas poseen forma irregular y no se observa la presencia de cavidades en la superficie.



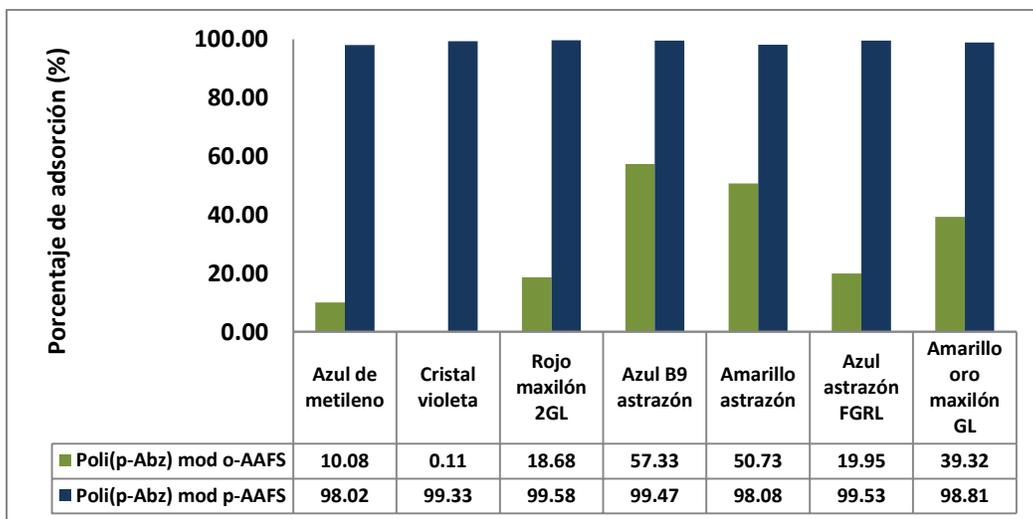
**Figura 80.** Imágenes de SEM de los materiales adsorbentes a 500X: a) **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, b) **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**, c) **HoASIM**, d) **TpASIM**.

### 3.5.2. Adsorción estática de colorantes en soluciones sintéticas

El análisis cuantitativo del proceso de adsorción para los cuatro adsorbentes y los siete colorantes estudiados se realizó a través de los parámetros **cantidad adsorbida** de colorante por masa de adsorbente (**a**) y **porcentaje de adsorción**.

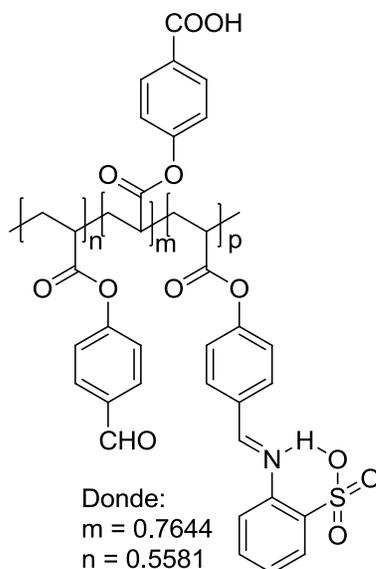
Como se mencionó anteriormente, la adsorción de colorantes en los materiales adsorbentes sintetizados ocurre a través de los grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico. Estos grupos poseen un fuerte carácter aniónico que les permite atraer a moléculas con carga positiva, como las moléculas de los colorantes catiónicos, llevando a cabo un proceso de intercambio iónico. De este modo, el fenómeno mediante el cual son adsorbidos los colorantes es la quimisorción. Los resultados muestran que los materiales adsorbentes **poli(p-ABz) mod p-AAFS** y **TpASIM** con el grupo ácido sulfónico en posición *para*- son más eficientes en la adsorción de la mayoría de los colorantes, que sus isómeros **poli(o-ABz) mod o-AAFS** y **HoASIM** con el grupo ácido sulfónico en posición *orto*-, esto se debe a que el grupo ácido sulfónico en el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** y el **TpASIM** no se encuentra impedido estéricamente para interactuar con las moléculas de los colorantes, situación que no se presenta en **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y **HoASIM**, donde el grupo ácido sulfónico se encuentra impedido estéricamente.

La **figura 81** muestra los porcentajes de adsorción obtenidos con el **poli(p-ABz) mod o-AAFS**. Este adsorbente fue el menos eficiente de los 4 materiales analizados. El máximo porcentaje de adsorción obtenido fue de 57.33 % para el azul BG astrazón. El cristal violeta prácticamente no se adsorbió, sólo se obtuvo un 0.11% de adsorción siendo el valor más bajo observado.



**Figura 81.** Porcentajes de adsorción de los polielectrolitos.

La baja capacidad de adsorción observada en el **poli(p-ABz) mod o-AAFS** se debe primeramente al impedimento estérico. Además, la posición de los grupos ácido sulfónico en el anillo aromático, permite la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de hidrógeno del grupo sulfonilo y el átomo de nitrógeno del grupo imino (**figura 82**). Estas interacciones intramoleculares son posibles en estas estructuras[140] y disminuyen la capacidad de adsorción del **poli(p-ABz) mod o-AAFS**.



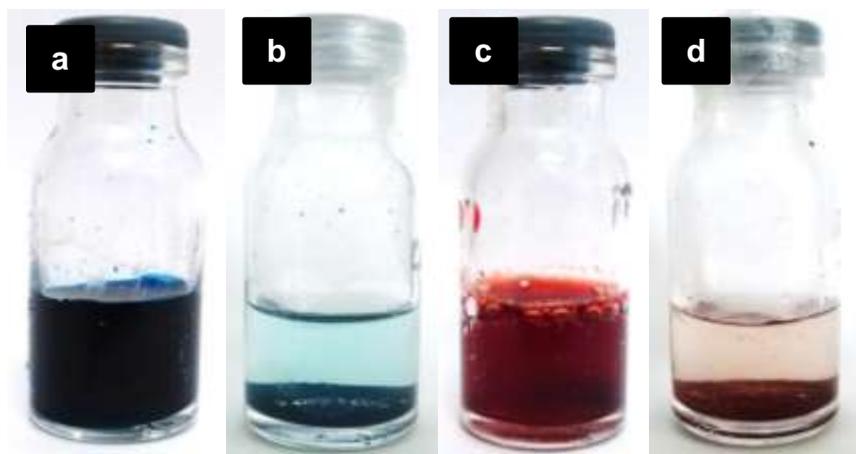
**Figura 82.** Puentes de hidrógeno intramoleculares formados en el **poli(p-ABz) mod o-AAFS**.

Particularmente en el caso del cristal violeta, puede notarse que las moléculas de este colorante presentan forma de disco (**figura 75**), que no favorece el acercamiento de los centros activos del colorante y del adsorbente, por el alto grado de impedimento estérico, lo cual explica el porcentaje de adsorción casi nulo.

Los porcentajes de adsorción obtenidos con el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** también son presentados en la **figura 81**. En este material los porcentajes de adsorción más bajos fueron observados para los colorantes azul de metileno y amarillo astrazón, sin embargo, todos los porcentajes de adsorción están por encima del 98%, lo cual señala que este material es altamente eficiente en la adsorción de cualquiera de los colorantes catiónicos estudiados.

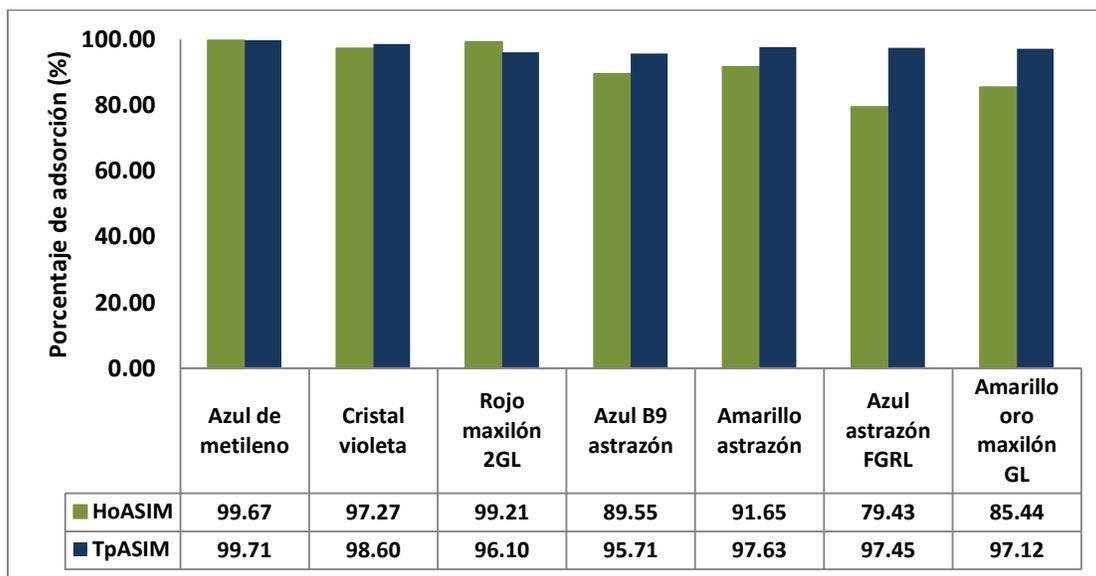
A diferencia del **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** no presenta impedimento estérico sobre el grupo sulfonilo. Esto favorece la interacción entre los grupos ácidos y las moléculas de colorante. Además, el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** presenta un grado de modificación química más alto que el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**, por lo cual existe una mayor cantidad de grupos activos sobre este material. La combinación de ambos factores contribuye a los elevados porcentajes de adsorción obtenidos en este material.

En la **figura 83** se muestran a manera comparativa soluciones de azul de metileno y rojo maxilón 2GL, al inicio y término del proceso de adsorción. Puede observarse claramente como después que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción el colorante se encuentra en la fase sólida, confiriéndole al polímero la coloración del colorante que tiene adsorbido sobre su superficie.



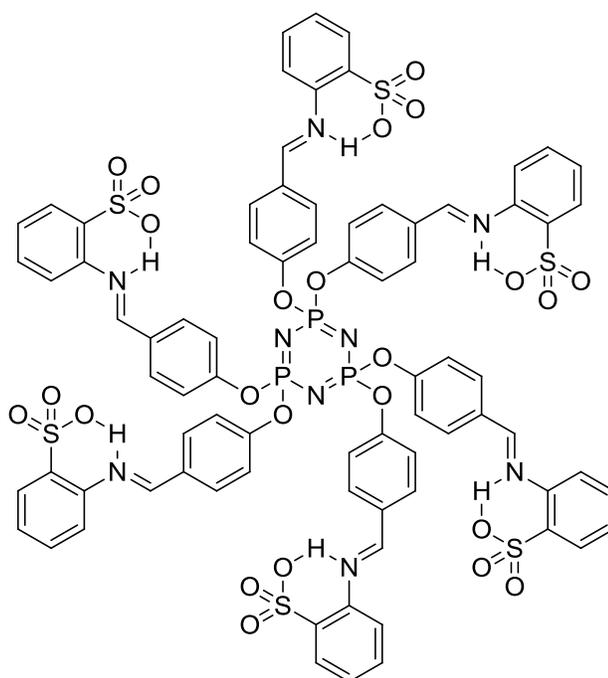
**Figura 83.** Adsorciones de azul de metileno y rojo maxilón 2GL ( $C_i=500$  mg/L) sobre el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, a) azul de metileno  $t=0$ , b) solución de azul de metileno  $t=72$  h, c) rojo maxilón  $t=0$ , d) rojo maxilón  $t=72$  h.

En la **figura 84** se muestran los porcentajes de adsorción del **HoASIM** y el **TpASIM**. Para el **TpASIM** los porcentajes de adsorción son más elevados que en el **HoASIM**. Los porcentajes de adsorción más elevados del **HoASIM** corresponden al azul de metileno y al rojo maxilón 2GL, con valores del 99.67 y 99.21 %; mientras que los porcentajes de adsorción más bajos se observaron en el azul astrazón FGRL y el amarillo oro maxilón GL.



**Figura 84.** Porcentajes de adsorción de los macroelectrolitos.

En el **HoASIM** los grupos ácido sulfónico en posición *orto*-, también se encuentran impedidos estéricamente, por lo que el proceso de adsorción también se ve menos favorecido. Los colorantes que alcanzaron los mayores porcentajes de adsorción son aquellos que contienen los grupos catiónicos en posiciones con menor grado de impedimento estérico dentro de la molécula, y que por lo tanto pueden interactuar con mayor facilidad a los centros activos de adsorbente, este es el caso del azul de metileno y el rojo maxilón 2GL (**figura 75**). Además, los puentes de hidrógeno intramoleculares en el **HoASIM** (**figura 85**), puede también contribuir a la disminución de los porcentajes de adsorción.



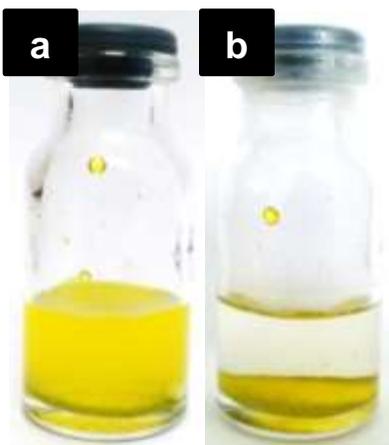
**Figura 85.** Puentes de hidrógeno intramoleculares formados en el **HoASIM**.

Al comparar los porcentajes de adsorción obtenidos en el **HoASIM** y en el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** puede notarse que en este último se obtuvieron valores más bajos, aun cuando el peso molecular es mayor. Esto puede atribuirse a que el **HoASIM** contiene mayor cantidad de grupos activos por unidad de masa que el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS**. Además de que el **poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS** presenta mayor solubilidad en agua que el **HoASIM**. Naturalmente, la disolución del material adsorbente disminuye la capacidad de adsorción del material.

En la **figura 84** también se muestran los porcentajes de adsorción obtenidos para el **TpASIM**. El porcentaje máximo de adsorción logrado con este adsorbente es del 99.71% y corresponde al azul de metileno; mientras que los porcentajes de adsorción más bajos fueron observados en el azul BG astrazón y el rojo maxilón 2GL, con valores del 95.71 y 96.10% respectivamente.

En general el **TpASIM** muestra gran afinidad hacia todos los colorantes analizados. Esto se debe a que no existe impedimento estérico sobre los grupos sulfonilo del **TpASIM**, por lo tanto, el acercamiento y la atracción de moléculas de colorante puede realizarse de manera efectiva.

En la **figura 86** se muestra a manera comparativa una solución de amarillo astrazón antes y después del tratamiento por adsorción con el **TpASIM**. Puede notarse que al término de la adsorción, la solución presenta un aspecto incoloro y que la coloración del colorante se encuentra en la fase sólida.



**Figura 86.** Adsorción de amarillo astrazón ( $C_i=500$  mg/L) sobre el **TpASIM**: a)  $t=0$ , b)  $t=72$  h.

El **TpASIM** presenta porcentajes de adsorción mayores a los observados en el **HoASIM**. Esto se atribuye a la ausencia de impedimento estérico sobre el grupo sulfonilo. Además, en el **TpASIM** no se pueden formar puentes de hidrógeno intramoleculares que compitan con el proceso de adsorción como puede ocurrir en el **HoASIM** (**figura 85**).

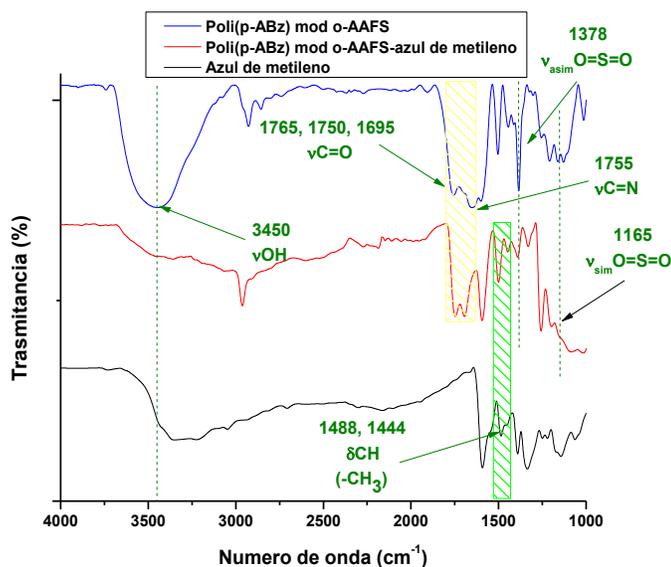
El **TpASIM** presenta porcentajes de adsorción menores que los observados en su análogo de alto peso molecular **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. El peso molecular puede tener un efecto importante sobre el proceso de adsorción porque está relacionado con la cantidad de grupos activos presentes. Por lo tanto se espera que el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** sea un mejor adsorbente que el **TpASIM**. Finalmente, la estructura del **poli(p-ABz) mod p-AAFS** contiene la combinación de dos grupos ionógenos en una misma cadena polimérica, que son el ácido sulfónico y el ácido carboxílico. De este modo, el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** contiene una mayor proporción de grupos ionógenos por unidad de masa que el **TpASIM**, lo cual puede incrementar la capacidad de adsorción en el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**.

### 3.5.3. Análisis por FT-IR de la adsorción de azul de metileno

El estudio por FT-IR permitió determinar la interacción existente entre los adsorbentes y los colorantes. A manera de ejemplo se mostraran los espectros de FT-IR de los polielectrolitos y los macroelectrolitos con azul de metileno adsorbido. Las interacciones establecidas entre los diferentes adsorbentes y el azul de metileno también fueron observadas con los otros colorantes.

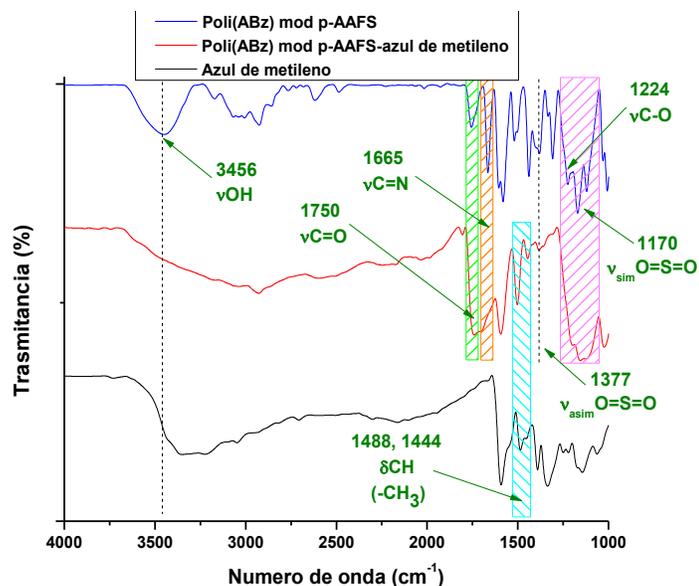
En la **figura 87** se muestran los espectros de FT-IR del **poli(p-ABz) mod o-AAFS**, del azul de metileno y del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** con azul de metileno adsorbido. En el espectro de FT-IR del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** se observan las bandas de absorción asignadas de acuerdo a lo descrito en la sección 1.8.3. Por su parte, el espectro del azul de metileno muestra dos bandas de absorción en 1488 y 1444  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son debidas al modo de vibración  $\delta\text{CH}$  característico de los grupos metilo presentes en el azul de metileno. Al terminar el proceso de adsorción, el espectro del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** muestra bandas de adsorción características del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** así como del azul de metileno, lo cual es una evidencia de la adsorción de azul de metileno sobre su superficie. Además, en el espectro puede notarse que la banda de absorción debida al modo de vibración  $\nu\text{OH}$  (3456  $\text{cm}^{-1}$ ) de los grupos ácidos (sulfónico o carboxílico) presenta una notable disminución en intensidad. Dicha disminución sugiere que la

adsorción de azul de metileno ocurre sobre los grupos ácidos del polímero a través de un proceso de intercambio iónico. Dado que ocurre un cambio en la identidad química del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** después de la adsorción, se deduce que el azul de metileno se encuentra quimisorbido en el **poli(p-ABz) mod o-AAFS**.



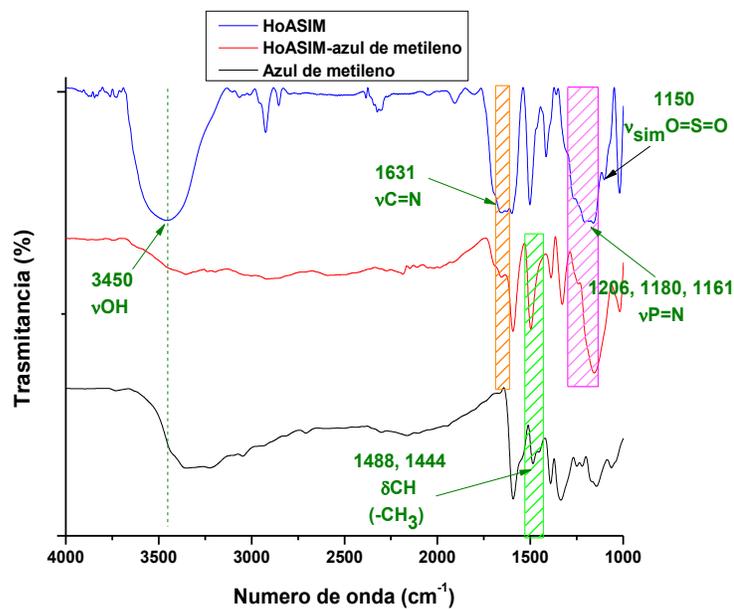
**Figura 87.** Espectros de FT-IR del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** antes y después de la adsorción de azul de metileno.

La adsorción de azul de metileno sobre el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** también pudo corroborarse por FT-IR. La **figura 88** muestra el espectro del **poli(p-ABz) mod p-AAFS** después de la adsorción de azul de metileno. En él pueden notarse las bandas de absorción del **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, las cuales fueron asignadas en la **sección 1.8.4**. En el espectro también pueden observarse las bandas de absorción características del azul de metileno (1488 y 1444 cm<sup>-1</sup>), confirmando que este se encuentra adsorbido en la superficie del **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. También se observa que la banda de absorción presente en 3456 cm<sup>-1</sup> que corresponde al modo de vibración νOH de los grupos ácidos (sulfónico o carboxílico), disminuye notablemente su intensidad, indicando que el azul de metileno también se encuentra quimisorbido sobre el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, lo cual es consecuencia de un proceso de intercambio iónico.



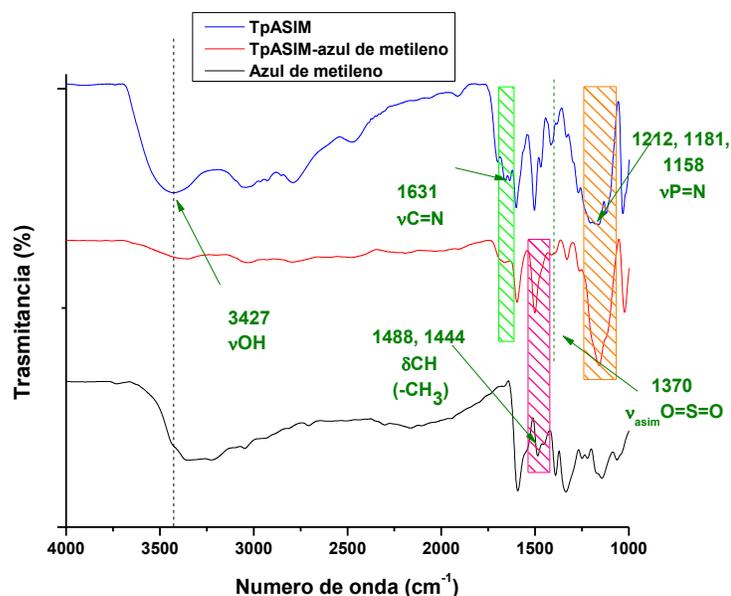
**Figura 88.** Espectros de FT-IR del **poli(p-ABz) mod p-AAFS** antes y después de la adsorción de azul de metileno.

De acuerdo con las observaciones realizadas por FT-IR, la adsorción de azul de metileno sobre los macroelectrolitos, también ocurre mediante intercambio iónico. En la **figura 89** se muestran los espectros de FT-IR del **HoASIM** antes y después de la adsorción de azul de metileno. Dicho espectro muestra además las bandas de absorción del **HoASIM** (véase sección 1.8.7), así como las del azul de metileno. La clara disminución de la banda de absorción debida al modo de vibración  $\text{vOH}$  ( $3456 \text{ cm}^{-1}$ ), indica que la adsorción ocurre mediante un proceso de intercambio iónico sobre los grupos ácido sulfónico.



**Figura 89.** Espectros de FT-IR del **HoASIM** antes y después de la adsorción de azul de metileno.

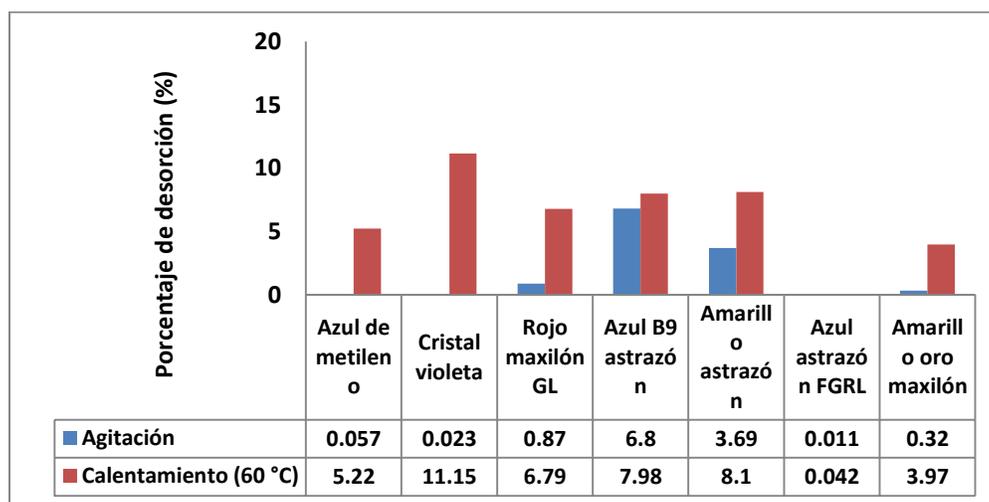
Finalmente, la **figura 90** muestra los espectros de FT-IR del **TpASIM** antes y después de la adsorción de azul de metileno. También se observa que la banda de absorción debida al modo de vibración  $\nu\text{OH}$  ( $3456\text{ cm}^{-1}$ ) es demasiado débil, indicando que el azul de metileno también está quimisorbido en los grupos ácidos (sulfónico o carboxílico) del **TpASIM**.



**Figura 90.** Espectros de FT-IR del **TpASIM** antes y después de la adsorción de azul de metileno.

### 3.5.4. Desorción de colorantes

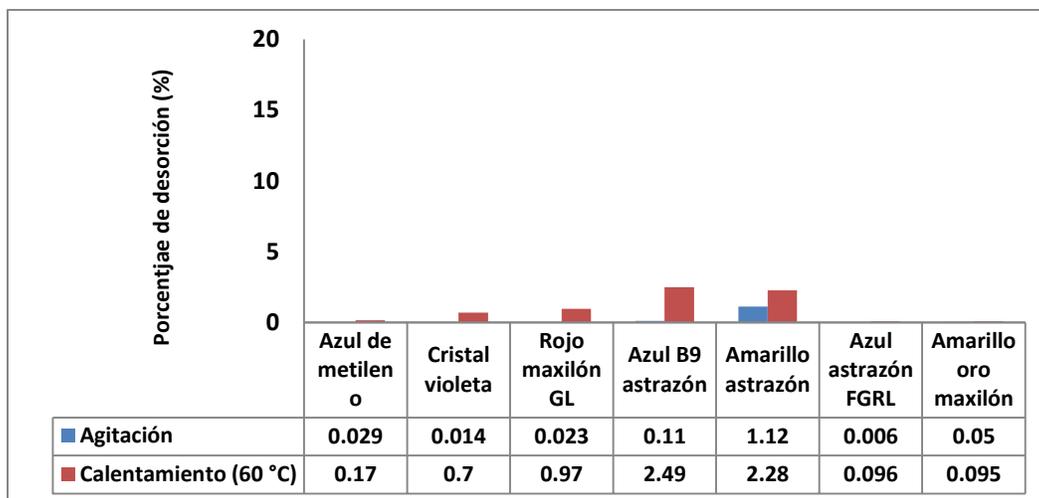
De acuerdo a la sección experimental, la desorción sólo fue analizada en los materiales adsorbentes **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** y **TpASIM**, por ser los que presentaron mejores porcentajes de adsorción. En la **figura 91**, se muestran los porcentajes de desorción de los colorantes calculados para el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**, después de ser sometido a los tratamientos de agitación y calentamiento a 60 °C.



**Figura 91.** Porcentajes de desorción calculados para el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**.

En el **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** prácticamente no se observa desorción después de tratamiento con agitación, sólo 1.12 % para el colorante amarillo astrazón. En el resto de los colorantes, la cantidad de colorante desorbida fue prácticamente nula. Tras el tratamiento con temperatura, el porcentaje de desorción se incrementó ligeramente para todos los colorantes, debido al incremento de la energía interna de las moléculas.

La **figura 92** presenta los porcentajes de desorción obtenidos para el **TpASIM** después de los tratamientos con agitación y calentamiento a 60 °C.



**Figura 92.** Porcentajes de desorción calculados para el **TpASIM**.

Los porcentajes de desorción para el **TpASIM** son un poco más altos con respecto al **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. Para el colorante azul BG astrazón fue de 6.8 % en el caso de los colorantes azul de metileno, cristal violeta, azul astrazón FGRL y amarillo oro maxilón, la desorción puede considerarse nula después del tratamiento con agitación. Al igual que en el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, el calentamiento incrementa la energía interna molecular favoreciendo en pequeña medida la desorción de los colorantes. El porcentaje de desorción más alto fue el del cristal violeta, con un valor de 11.15 % después del tratamiento con temperatura.

Los resultados anteriores indican que los colorantes están quimisorbidos sobre el material adsorbente, puesto que los procesos de naturaleza física empleados para su desorción no son capaces de romper la fuerte interacción existente entre el adsorbente y los colorantes. Los pequeños valores de desorción obtenidos, especialmente después del tratamiento con temperatura, pueden deberse a pequeñas cantidades de colorante fisisorbidas sobre la superficie modificada de los adsorbentes (**poli(p-ABz) mod p-AAFS** y **TpASIM**).

Para lograr la desorción de estos colorantes es necesario aplicar un tratamiento químico apropiado que permita romper la fuerte interacción existente entre los colorantes y el adsorbente.

### 3.5.5. Isotermas de adsorción

En la **tabla 18** se muestran los valores de  $a_m$ ,  $K_L$  y  $R^2$  obtenidos para las diez isotermas analizadas. Los valores de  $R^2$  mayores a 0.9900 indican que sólo siete de ellas se ajustan al modelo de Langmuir y corresponden a los sistemas **poli(p-ABz) mod p-AAFS**: azul de metileno, cristal violeta, rojo maxilón 2GL, azul astrazón FGRL y **TpASIM**: azul de metileno, cristal violeta y rojo maxilón 2GL.

**Tabla 18.** Parámetros de Langmuir de los colorantes seleccionados en los adsorbentes estudiados.

Adsorbente	Colorante	$a_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
<b>Poli(p-ABz) mod p-AAFS</b>	Azul de metileno	192.31	0.120	0.9998
	Cristal Violeta	212.77	0.063	0.9987
	Rojo maxilón GL	277.78	0.190	0.9996
	Amarillo astrazón	294.12	0.025	0.9744
	Azul astrazón FGRL	416.67	0.120	0.9906
<b>TpASIM</b>	Azul de metileno	294.12	0.304	0.9999
	Cristal Violeta	181.82	0.220	1
	Rojo maxilón GL	344.83	0.072	0.9930
	Amarillo astrazón	1666.67	0.0002	0.7966
	Azul astrazón FGRL	769.23	0.03	0.7785

En la **figura 93** se muestran las siete isotermas de adsorción que se ajustaron al modelo de Langmuir. La isoterma de azul astrazón FGRL se muestra por separado debido a las diferencias de escala. En la **figura 93**, los puntos representan los datos experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. En todos los casos los colorantes son adsorbidos en una cantidad mayor a 180 mg/g. De este modo, la capacidad de adsorción de estos materiales es comparable con la de materiales carbonáceos de elevada superficie específica [107]. Esto se debe a que los colorantes catiónicos interactúan con los adsorbentes en forma iónica. La interacción entre los adsorbentes **poli(p-ABz)**

**mod p-AAFS y TpASIM** se ve favorecida por la ausencia de impedimento estérico sobre los grupos activos de ambos adsorbentes. De acuerdo al modelo de Langmuir, la adsorción en estos sistemas ocurre a través de la formación de una monocapa, donde los grupos catiónicos de los colorantes se unen electrostáticamente a los grupos ácidos (sulfónico y/o carboxílico) de los adsorbentes sintetizados.

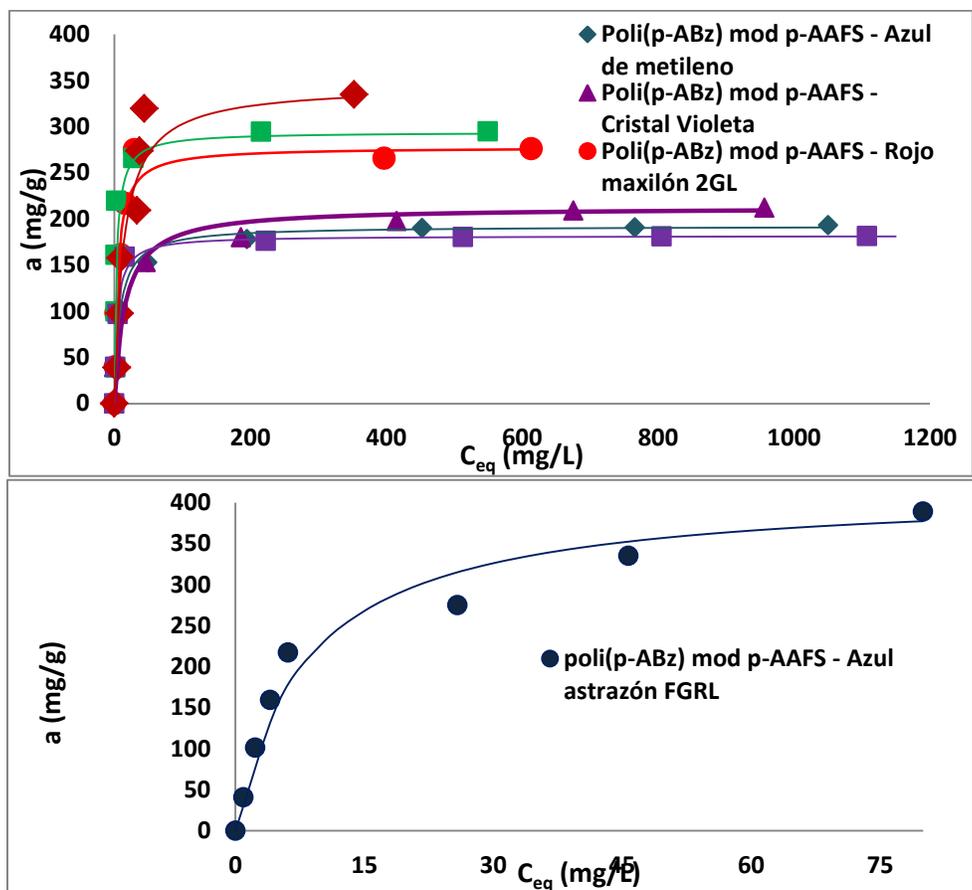


Figura 93. Isotermas de Langmuir.

En las pruebas de adsorción estática se observó que el **TpASIM** mostró un mayor porcentaje de adsorción con el azul de metileno, esto puede atribuirse a que en este sistema la capacidad de la monocapa posee un valor relativamente alto (294.12 mg/g), y a que la constante de Langmuir para este sistema es la más alta de las observadas en las isotermas del **TpASIM**, lo cual indica que la adsorción de azul de metileno posee menor grado reversibilidad y que es un proceso más espontáneo que la adsorción de los otros colorantes. El mismo

comportamiento es observado en el sistema **poli(p-ABz) mod p-AAFS**-rojo maxilón 2GL. La capacidad de la monocapa es relativamente grande en comparación con las de los otros colorantes y su constante de Langmuir es la más alta de las calculadas para los sistemas de adsorción basados en **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, esto explica el hecho de que el máximo porcentaje de adsorción logrado en el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** corresponda al colorante rojo maxilón 2GL. Uno de los porcentajes de adsorción más bajos observados en el adsorbente **TpASIM** correspondió al rojo maxilón 2GL, este sistema a pesar de tener la capacidad de la monocapa más alta registrada en este adsorbente, posee una constante de Langmuir 4 veces más pequeña que la obtenida para el azul de metileno, lo que indica que el proceso de adsorción es más reversible, y por tanto el porcentaje de adsorción deberá ser menor que en los otros colorantes. Finalmente, en el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** el azul de metileno mostró la capacidad de monocapa más pequeña, a lo cual se atribuye que su porcentaje de adsorción sea el menor de los observados en este adsorbente, aun cuando el proceso de adsorción no presenta un alto grado de reversibilidad y ocurre con espontaneidad.

En la **tabla 19** se muestran los valores de  $n$ ,  $K_F$  y  $R^2$  ajustados al modelo de Freundlich, calculados para las isothermas de los sistemas **poli(p-ABz) mod p-AAFS** -amarillo astrazón ( $R^2 = 0.9963$ ), **TpASIM**-amarillo astrazón ( $R^2 = 0.9947$ ) y **TpASIM** -azul astrazón FGRL ( $R^2 = 0.9925$ ). Como puede observarse los valores obtenidos de  $R^2$  son mayores a 0.9900 en cada uno de ellos, por lo cual se considera que estas isothermas se ajustan al modelo de Freundlich.

**Tabla 19.** Parámetros de Freundlich de los colorantes seleccionados en los adsorbentes estudiados.

Adsorbente	Colorante	n	$K_F$	$R^2$
<b>Poli(p-ABz) mod p-AAFS</b>	Amarillo astrazón	3.74	52.66	0.9963
<b>TpASIM</b>	Amarillo astrazón	1.10	38.85	0.9947
	Azul astrazón FGRL	0.83	329.34	0.9925

En la **figura 94** se muestran las isotermas de los sistemas antes mencionados ajustadas al modelo de Freundlich. En la gráfica inferior, que corresponde al adsorbente **TpASIM**, se observa que el colorante azul astrazón FGRL se adsorbe en mayor cantidad que el colorante amarillo astrazón, corroborándose este comportamiento con sus valores de  $K_F$ , siendo la  $K_F$  del colorante amarillo 8.5 veces menor que la del colorante azul.

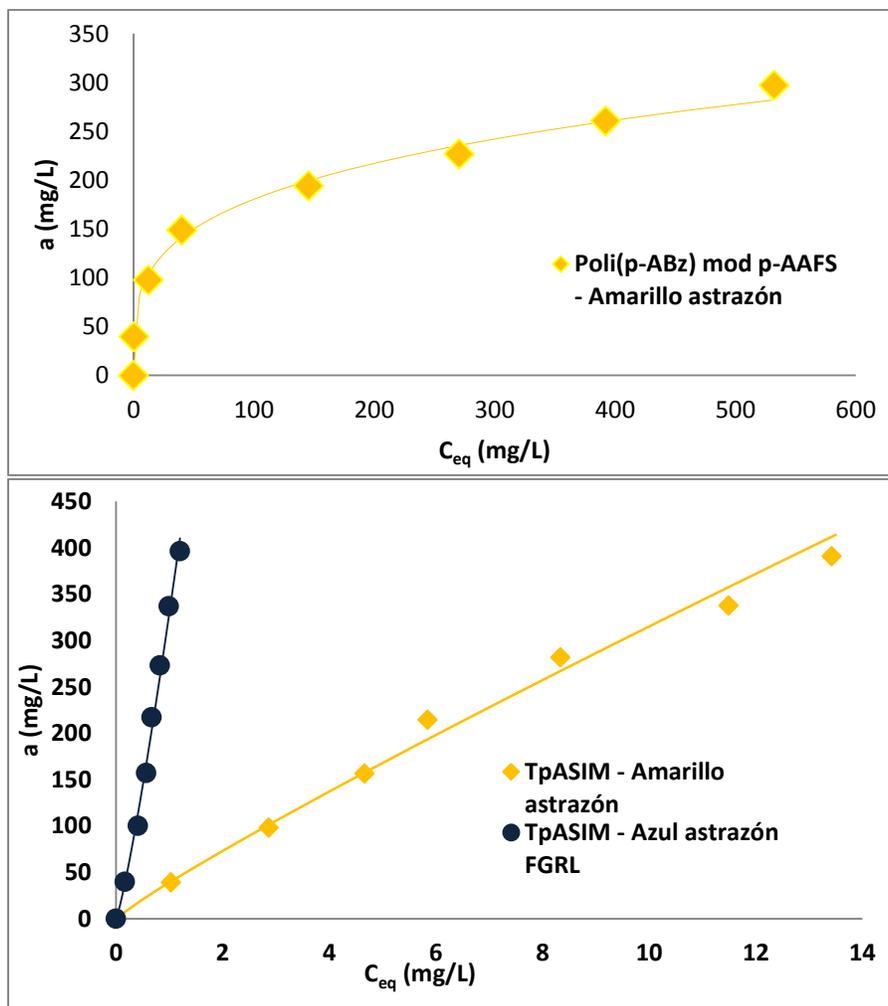


Figura 94. Isothermas de Freundlich.

### 3.5.6. Adsorción estática de colorantes en agua residual textil

En la **tabla 20** se muestran diversas características de aguas residuales de la industria textil antes y después del tratamiento por adsorción.

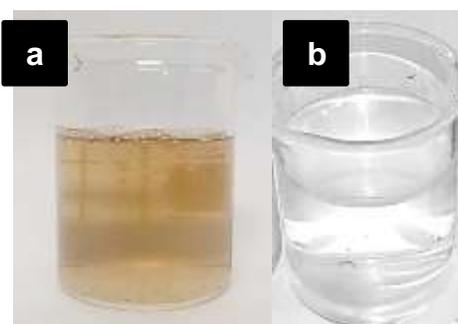
**Tabla 20.** Características del agua residual textil con colorante cuba tratada por adsorción.

	<b>Agua residual</b>	<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <math>\alpha</math>-AAFS</b>	<b>Poli(<i>p</i>-ABz) mod <math>\rho</math>-AAFS</b>	<b>HoASIM</b>	<b>TpASIM</b>
<b>Sólidos totales (mg/L)</b>	1380	1840	2360	1680	1880
<b>Sólidos suspendidos (mg/L)</b>	120	<b>60</b>	540	<b>20</b>	<b>60</b>
<b>Sólidos disueltos (mg/L)</b>	1220	1780	1820	1660	1820
<b>A<sub>400nm</sub> (u.a.)</b>	0.354	0.7	1.538	0.124	0.657
<b>DQO (mg/L)</b>	303	1704	2530	512	1194.5
<b><math>\sigma</math> (mScm<sup>-1</sup>)</b>	3.64	1.89	1.97	2.71	2.31
<b>pH</b>	11.09	7.29	5.96	5.46	9.82
<b>Color (unidades Pt-Co)</b>	266	508	769	129	403
<b>Sólidos en suspensión (mg/L)</b>	22.5	10	18	8.5	19

Los resultados muestran que al término del tratamiento por adsorción se produjo un incremento en la cantidad de sólidos disueltos y por lo tanto de los sólidos totales presentes en el agua residual. Este incremento fue atribuido a la disolución parcial del material adsorbente, ya que el pH alcalino (11.09) favorece su disolución. Dicha suposición puede comprobarse por el incremento de los valores de DQO observados en todos los casos.

En el caso del **HoASIM**, el agua residual conteniendo colorantes cuba al término del tratamiento de adsorción presentó un aspecto incoloro (véase **figura 95**). De acuerdo a las mediciones de absorbancia, se obtuvo un porcentaje de remoción de colorante del 64.97 %. Cabe destacar que en el agua tratada con el **HoASIM** se observó un incremento menor en la magnitud de los valores de sólidos totales y DQO, en comparación con los otros adsorbentes, debido a la pobre solubilidad de este material. El agua tratada con el **HoASIM** también mostró una disminución importante en los valores de color, conductividad, sólidos en

suspensión y pH, lo cual indica que el **HoASIM** también removió otros contaminantes presentes en el agua residual además del colorante y mejoró la calidad del agua. De este modo, el **HoASIM** al ser el más insoluble de los 4 adsorbentes, es el más apropiado para el tratamiento de aguas residuales por adsorción.



**Figura 95.** Aspecto del agua residual conteniendo colorantes cuba: a) antes del tratamiento, b) después del tratamiento de adsorción con el **HoASIM**.

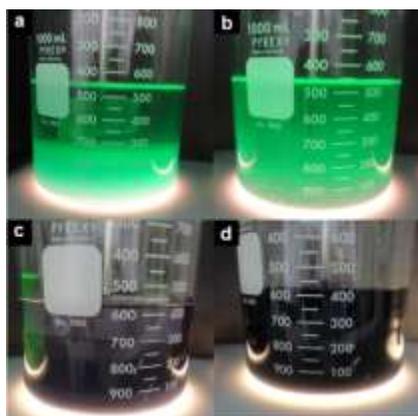
### 3.5.7. Ensayos de coagulación-floculación de agua residual textil

De los tres efluentes tratados por medio de coagulación-floculación, se obtuvieron mejores resultados en los efluentes que contenían colorantes cuba y naftol. Por su parte, en el tratamiento de los efluentes con colorantes de tipo reactivo no se observaron mejoras significativas en la calidad del agua.

En la **figura 96** se muestra el aspecto de los efluentes con colorantes reactivo y cuba al término del tratamiento de coagulación-floculación. La **figura 96a** corresponde al efluente con colorante reactivo tratados con clurón y **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, en ella puede observarse la formación de flóculos de tamaño medio, los cuales contienen a los diversos auxiliares de teñido junto con el colorante en el efluente, el análisis espectrofotométrico de este efluente muestra que no se produjo remoción significativa de colorante. Sin embargo, el tratamiento eliminó gran parte de los sólidos suspendidos y disminuyó la alcalinidad del agua; el mismo efluente tratado únicamente con **poli(p-ABz) mod p-AAFS** no muestra la formación de flóculos como se observa en la **figura 96b**, por lo cual el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** no es un floculante apropiado para el tratamiento de estos

efluentes, y los resultados observados en el primer tratamiento pueden ser debidos en gran medida a la presencia del clurón. Debido a que los colorantes reactivo poseen carácter aniónico, no existe afinidad química hacia **poli(p-ABz) mod p-AAFS** por ser especies de naturaleza química similar, por lo tanto, este polielectrolito no es apropiado para la remoción de este tipo de colorantes.

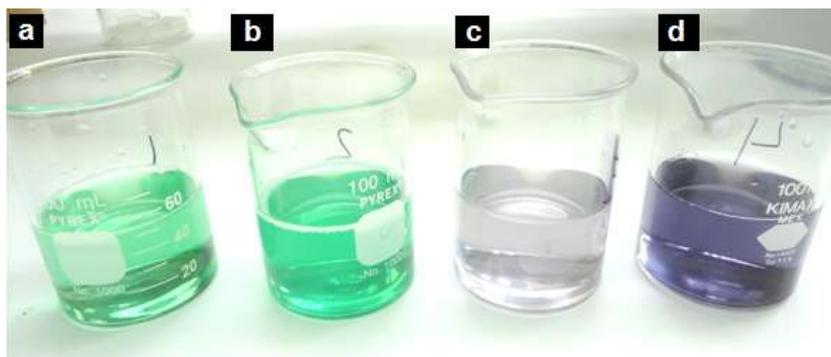
El tratamiento del efluente con colorantes tipo cuba empleando clurón y **poli(p-ABz) mod p-AAFS** generó una gran cantidad de flóculos pequeños (véase **figura 96c**), este tratamiento fue capaz de remover cerca de un 90 % del colorante como lo indican las mediciones de color y absorbancia (véase **figura 97c**); por su parte, el tratamiento de estos efluentes sólo con **poli(p-ABz) mod p-AAFS**, también produjo la formación de floculos pequeños (véase **figura 96d**), aunque la remoción de colorante no fue tan efectiva como en el tratamiento realizado con la combinación de clurón y **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. Basados en estos resultados, podemos afirmar que el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** es un buen agente floculante para el tratamiento de efluentes con colorantes cuba, aunque no es un buen agente coagulante. Este resultado se considera positivo considerando que los efluentes conteniendo colorantes cuba son difíciles de tratar. Los datos referentes a las dosis empleadas en el tratamiento de coagulación-floculación de ambos efluentes, así como las características del agua antes y después del tratamiento, se muestran en la **tabla 21**.



**Figura 96.** Aspecto de los efluentes con colorantes reactivo verde y cuba azul al término del tratamiento de coagulación-floculación: a) jarra 1, b) jarra 2, c) jarra 3 y d) jarra 4.

**Tabla 21.** Características de las aguas residuales con colorantes de tipo reactivo y cuba, después del tratamiento de coagulación-floculación con **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS**.

Jarra	1	2	3	4
Tipo de colorante	Reactivo verde	Reactivo verde	Cuba azul	Cuba azul
Dosis de coagulante (g/L)	0.92	0	1.5	0
Dosis de floculante (mg/L)	9.2	13.9	15.1	22.7
$A_{inicial}$ (u.a.)	0.514	0.514	1.0645	1.0645
$A_{final}$ (u.a.)	0.315	0.498	0.116	0.271
Color <sub>inicial</sub> (PtCo units)	282	282	1715	1715
Color <sub>final</sub> (PtCo units)	225	353	176	285
pH <sub>inicial</sub>	10.22	10.22	9.28	9.28
pH <sub>final</sub>	8.98	10.27	4.41	5.90
Solidos suspendidos <sub>inicial</sub> (mg/L)	13	13	---	---
Solidos suspendidos <sub>final</sub> (mg/L)	2	9	6	0
Tiempo de sedimentación (min)	10	10	10	10
Tamaño de flóculo	Mediano	No se observan flóculos	Pequeño	Pequeño



**Figura 97.** Aspecto del sobrenadante extraído de las jarras conteniendo los efluentes después del tratamiento de coagulación-floculación: a) jarra 1; b) jarra 2; c) jarra 3; d) jarra 4.

En la **tabla 22** se muestran las características del agua residual conteniendo colorantes tipo naftol, antes y después de ser tratadas por coagulación-floculación. En las aguas tratadas con clurón se observó la formación de una gran cantidad de flóculos de tamaño muy pequeño, en ellas se registró un

incremento en los valores de absorbancia, sólidos en suspensión y color, causado por el aumento de la turbidez de la solución (véase **figura 98**), pues los flóculos producidos son demasiado pequeños para sedimentar. Debido a que las aguas de este efluente no muestran una disminución notable en su coloración, se puede suponer que el clurón únicamente coaguló y floculó a los aditivos presentes en las aguas residuales, pero no a los colorantes. El tratamiento con la mezcla de clurón y **poli(p-ABz) mod p-AAFS** generó una gran cantidad de flóculos pequeños como puede observarse en la **figura 99**. Al término del tratamiento no se produjo una mejora significativa en la turbidez del agua, pues los valores de absorbancia y sólidos en suspensión permanecieron prácticamente iguales después del tratamiento; en este tratamiento la conductividad de agua se vio incrementada y se observó una disminución del pH produciendo un medio más ácido; sin embargo este tratamiento se destaca por ser el que removió una mayor cantidad de colorante del efluente (véase **figura 98** vaso 2), por lo cual el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** también puede actuar como un floculante en el tratamiento de aguas residuales que contienen naftoles, aunque los flóculos producidos por este tratamiento resultan muy pequeños para obtener una buena sedimentación. El tratamiento de estas aguas residuales únicamente con **poli(p-ABz) mod p-AAFS** como floculante tampoco logró mejorar la calidad del agua de los efluentes de forma significativa, incluso la coloración del agua se vio incrementada al final del tratamiento (véase **figura 99**), lo cual se atribuye a que el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** es una sustancia muy colorida que permanece en solución; se observó también que el uso de dosis grandes de **poli(p-ABz) mod p-AAFS** no producen un efecto de mejora en la calidad del agua en comparación con las dosis pequeñas, pues a mayores dosis de **poli(p-ABz) mod p-AAFS** se produce una alcalinización en el efluente, debido a que el polielectrolito se encuentra disuelto en una solución de NaOH. Además la materia suspendida y la absorbancia en el efluente no disminuyen de forma significativa.

**Tabla 22.** Características del agua residual con colorantes de tipo naftol, antes y después del tratamiento de coagulación-floculación con **poli(p-ABz) mod p-AAFS**.

	Agua residual	Jarra				
		1	2	3	4	5
Vol. Jarra (mL)	---	500	500	500	500	500
Dosis de coagulante (g)	---	0.5	0.5	0	0	0
Dosis de floculante (mg)	---	0	5	2.5	5	7.5
A (u.a.)	0.549	1.232	0.417	0.477	0.547	0.411
Color (PtCo units)	759	782	102	549	569	617
pH	6.57	5.5	5.79	7.06	7.71	8.07
Conductividad (mS/cm)	1.47	2.1	1.84	1.52	1.74	1.65
Sólidos suspendidos (mg/L)	37	132	38	31	30	33
Tiempo de sedimentación (min)	---	20	20	20	20	20
Tamaño de flóculo	---	Muy pequeño	pequeño	pequeño	pequeño	pequeño



**Figura 98.** Aspecto de los efluentes con colorantes tipo naftol; de izquierda a derecha, agua residual, aguas tratadas por coagulación-floculación provenientes de las jarras 1, 2, 3, 4 y 5.



**Figura 99.** Aspecto de la jarra conteniendo agua residual con naftoles después del tratamiento con clurón/ poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS.

### 3.5.8. Adsorción estática de iones metálicos en agua residual

El agua residual de una industria minero-metalúrgica proveniente del proceso de flotación se caracterizó por el gran volumen de materia sólida presente y su fétido y penetrante olor. De acuerdo a las mediciones realizadas en los conos Imhoff (véase **figura 100**), el contenido de sólidos sedimentables fue 58.5 mL/L ( $t = 1h$ ).



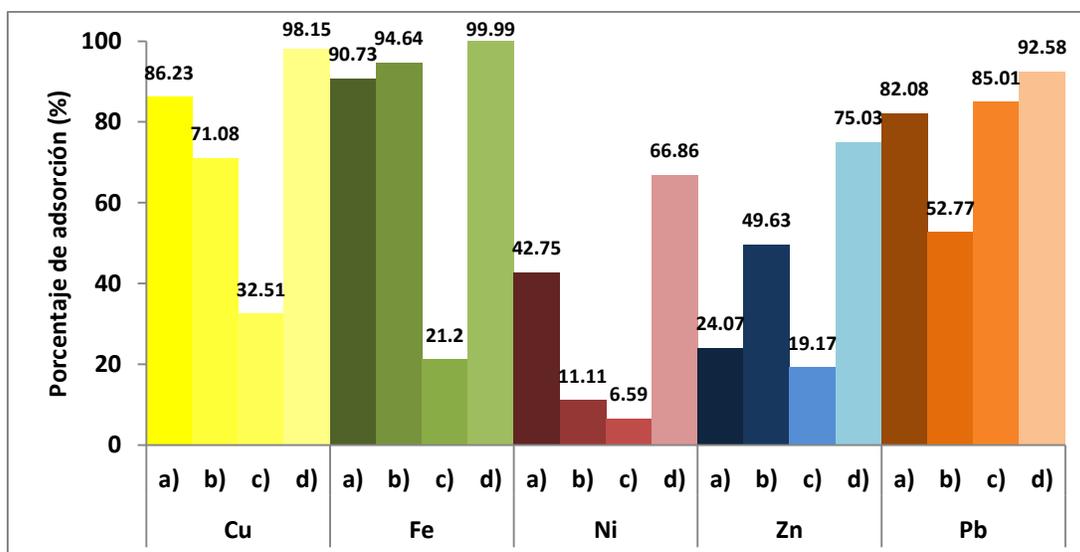
**Figura 100.** Determinación de sólidos sedimentables mediante conos Imhoff.

En la **tabla 23** se muestran las características del agua residual de flotación antes y después del tratamiento por adsorción.

**Tabla 23.** Características del agua residual de flotación antes y después del tratamiento por adsorción.

	Agua residual	Poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>o</i> -AAFS	Poli( <i>p</i> -ABz) mod <i>p</i> -AAFS	HoASIM	TpASIM
Sólidos totales (mg/L)	20000	1840	3680	3500	2600
Sólidos suspendidos (mg/L)	15900	60	100	80	140
Sólidos disueltos (mg/L)	4100	1780	3580	3420	2460
DQO (mg/L)	1886	1704	1459.5	435	294.5
$\sigma$ (mScm <sup>-1</sup> )	4.06	1.89	3.74	4.09	3.31
pH	7.35	7.29	7.57	7.61	7.9
Color (Pt-Co units)	149	508	197	2.5	120.5
Sólidos en suspensión (mg/L)	5470	10	3	2	2
[Cu] (mg/L)	87.7	12.09	25.40	59.26	1.63
[Fe] (mg/L)	35.3	3.26	1.89	27.73	0
[Ni] (mg/L)	9.6	5.50	8.53	8.97	3.18
[Zn] (mg/L)	39.9	30.30	20.10	32.25	9.96
[Pb] (mg/L)	32.1	5.75	15.16	4.81	2.38

Después del tratamiento por adsorción, se observó en todos los casos una disminución significativa en la cantidad de sólidos disueltos y suspendidos al término del tratamiento, así como una disminución de los valores de DQO y conductividad. Estos resultados, se vieron acompañados por una disminución de la concentración de iones metálicos presentes en el efluente, principalmente hierro cobre y plomo (véase **figura 101**).



**Figura 101.** Porcentajes de adsorción de iones metálicos presentes en agua residual: a) poli(*p*-ABz) mod *o*-AAFS, b) poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS, c) HoASIM y TpASIM.

El **TpASIM** mostró ser el mejor adsorbente, obteniéndose porcentajes de adsorción del 100, 98.15 y 92.58 % para hierro, cobre y plomo respectivamente, mientras que para el zinc y el níquel se obtuvieron porcentajes de adsorción del 75.03 y 66.86 en cada caso. Todos estos valores son superiores a los obtenidos con los otros adsorbentes. La alta eficiencia en la adsorción de iones metálicos del **TpASIM**, puede atribuirse a que no existe impedimento estérico sobre el grupo sulfonilo en posición *para*, así como a las contribuciones del grupo imino y del anillo fosfaceno.

Por su parte, el **HoASIM** con el grupo sulfonilo en posición *orto*, fue el adsorbente menos efectivo entre los materiales sintetizados. Con el **HoASIM** se obtuvo un porcentaje de adsorción de cobre del 32.51 %, mientras que para hierro fue del 21.2 %. En cuanto al zinc, el porcentaje de adsorción fue del 19.17 % y para el níquel 6.59 %. Sin embargo, este adsorbente mostró alta eficiencia en la remoción de plomo, con un porcentaje de remoción del 85.01 %. En general, la baja eficiencia de este adsorbente puede atribuirse al alto grado de impedimento estérico que existe sobre los grupos sulfonilo e imino, los cuales representan los grupos activos más importantes en el adsorbente

Al comparar los adsorbentes de tipo polimérico se encontró que en general el **poli(p-ABz) mod o-AAFS** presenta porcentajes de adsorción más elevados que el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. El **poli(p-ABz) mod p-AAFS** mostró una alta adsorción de hierro, obteniéndose porcentajes de adsorción del 94.64 %. Mientras que el porcentaje de adsorción de cobre fue del 71.08 %. El **poli(p-ABz) mod p-AAFS** mostró menor adsorción de zinc, níquel y plomo, obteniéndose porcentajes de adsorción del 24.07 y 11.11 y 52.77 % respectivamente.

El **poli(p-ABz) mod o-AAFS** mostró mayor adsorción con el hierro, el cobre y el plomo, con porcentajes de adsorción del 90.73, 86.23 y 82.08 % respectivamente. No obstante, En el caso de zinc y níquel los porcentajes de adsorción son más bajos y tienen valores del 24.07 y 42.75 %.

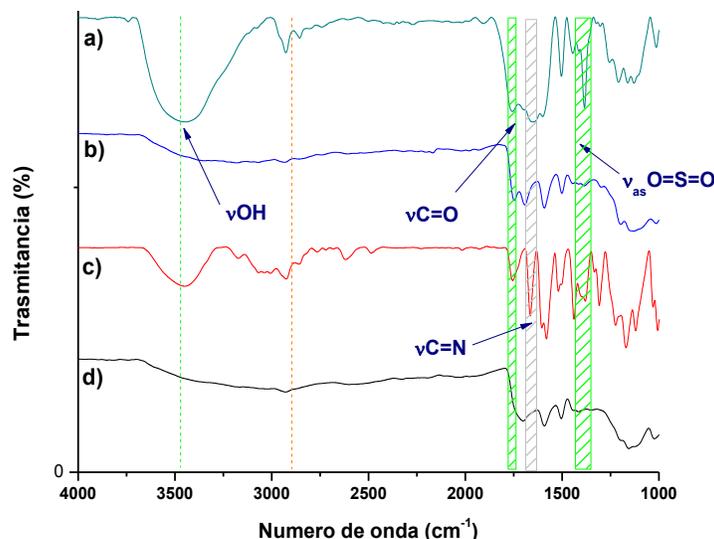
En general el **poli(p-ABz) mod o-AAFS** presenta mayores porcentajes de adsorción que el **poli(p-ABz) mod p-AAFS**. Esto se debe a que el **poli(p-ABz) mod p-AAFS** posee mayor solubilidad y tiende a disolverse en el agua residual, al disminuir la cantidad de adsorbente, también disminuye el porcentaje de adsorción.

### 3.5.9. Análisis por FT-IR de la adsorción de iones metálicos en agua residual

Al término del proceso de adsorción estática con el agua residual de flotación, el material adsorbente fue recuperado y analizado por FT-IR. Después del proceso de adsorción, los espectros de los adsorbentes muestran cambios en la intensidad relativa y en la forma de ciertas bandas de absorción. Estas observaciones permitieron identificar los grupos funcionales que participaron en la adsorción de iones metálicos.

En la **figura 102** se muestran los espectros de FT-IR del **poli(p-ABz) mod o-AAFS** y del **poli(p-ABz) mod p-AAFS** antes y después adsorber iones metálicos. Los principales cambios fueron observados en las bandas de absorción presentes en 3450 ( $\nu$ OH), 1750 ( $\nu$ C=O), 1655 ( $\nu$ C=N) y 1378  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sim}}$ O=S=O). Después de la adsorción, la bandas de absorción de los modos de vibración  $\nu$ OH y

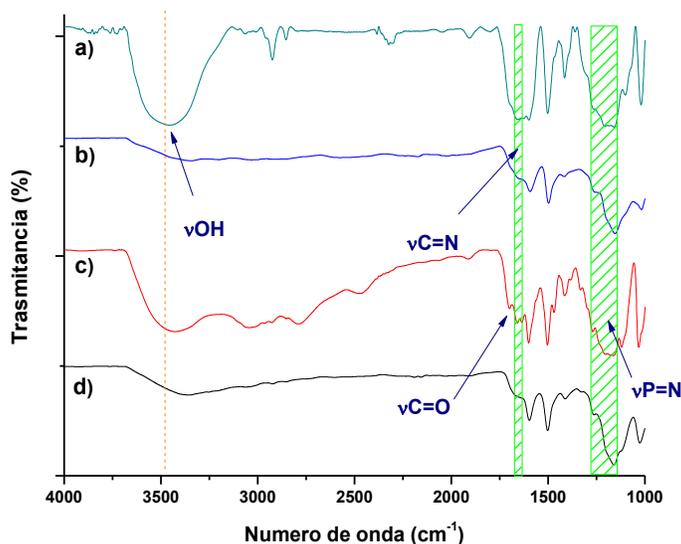
$\nu_{\text{asim}} \text{O}=\text{S}=\text{O}$  muestran una disminución notable en su intensidad, mientras que las bandas de absorción de los modos de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  y  $\nu\text{C}=\text{N}$  presentan un desplazamiento en su posición. Estas observaciones dieron evidencia de que la adsorción de iones metálicos ocurre a través en los polielectrolitos, involucra a los grupos ácidos ya sean sulfonilo o carboxilo, así como a los grupos imino.



**Figura 102.** Espectros de FT-IR del a) **poli(*p*-ABz) mod  $\alpha$ -AAFS**, b) **poli(*p*-ABz) mod  $\alpha$ -AAFS** después de adsorber iones metálicos, c) **poli(*p*-ABz) mod  $\rho$ -AAFS** y d) **poli(*p*-ABz) mod  $\rho$ -AAFS** después de adsorber iones metálicos.

De acuerdo a la literatura, la adsorción en adsorbentes con grupos ácidos ocurre a través de un proceso de intercambio iónico y la consecuente formación de complejos con los iones metálicos. Esta interacción ha sido observada en diferentes polímeros adsorbentes derivados del ácido acrílico [141-143] y metacrílico [144], así como en polímeros sulfonados [145, 146]. Por su parte, las iminas poseen propiedades de una base de Lewis que les permiten formar complejos con diferentes iones metálicos. Existe una gran cantidad de reportes que describen la participación de iminas en la formación de compuestos organometálicos [147-151]. La formación de complejos entre el adsorbato y el adsorbente implica un cambio en la identidad química del adsorbente, por lo cual la adsorción de iones metálicos es de naturaleza química.

Por su parte, los espectros obtenidos para el **HoASIM** y el **TpASIM** se muestran en la **figura 103**. La disminución en la intensidad de la banda de absorción presente en  $3462\text{ cm}^{-1}$ , indica que la adsorción de iones metálicos en los macroelectrolitos ocurre a través de intercambio iónico en los grupos ácidos. Adicionalmente, el desplazamiento en la posición de la banda en  $1631\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$ , muestra que la adsorción puede ocurrir a través de la formación de complejos con el grupo imino. Además, los espectros de FT-IR mostraron un desplazamiento en las bandas de absorción presentes en  $1206$ ,  $1180$  y  $1161\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al modo de vibración  $\nu\text{P}=\text{N}$  del anillo ciclotrifosfaceno. Esto sugiere que el anillo ciclotrifosfaceno del **HoASIM** y del **TpASIM** participa en el proceso de adsorción de iones metálicos. La formación de complejos con ciclotrifosfacenos ha sido ya estudiada por varios autores, indicando que los átomos de nitrógeno que forman el anillo actúan como bases de Lewis y forman complejos con diferentes iones de metales de transición [152-156]. De acuerdo con lo anterior, los iones metálicos son removidos del agua residual por los macroelectrolitos mediante quimisorción.

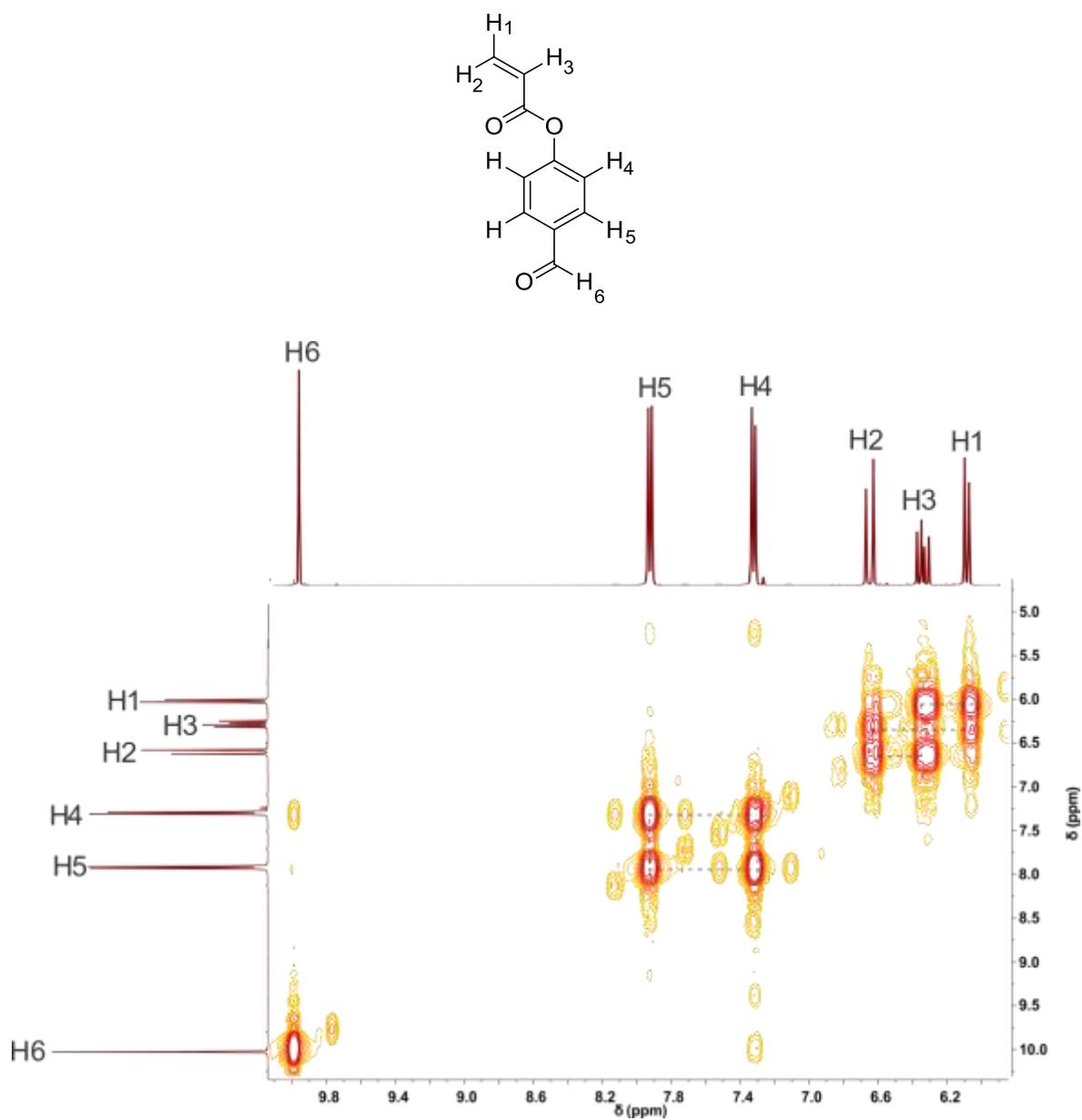


**Figura 103.** Espectros de FT-IR del a) **HoASIM**, b) **HoASIM** después de adsorber iones metálicos, c) **TpASIM** d) **TpASIM** después de adsorber iones metálicos.

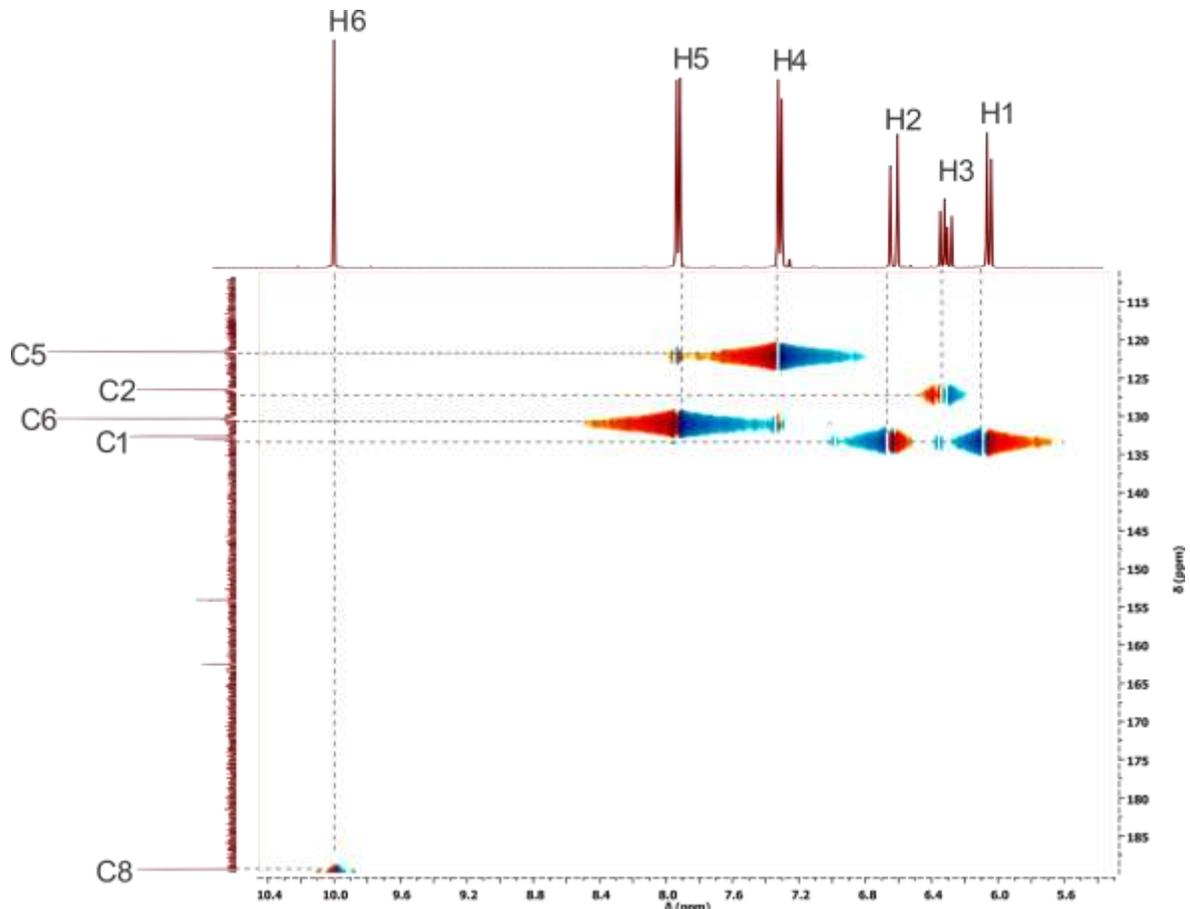
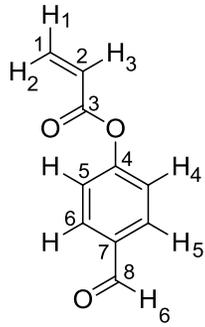
### 3.6. Conclusiones

- El **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** y el **T*p*ASIM** son adsorbentes altamente eficientes para la adsorción de colorantes catiónicos en soluciones modelo. Los porcentajes de adsorción obtenidos con estos adsorbentes son superiores al 97 y 92 % respectivamente. La alta eficiencia en la adsorción de colorantes se atribuyó a la ausencia de impedimento estérico sobre los sitios activos.
- Mediante FT-IR se determinó que los colorantes catiónicos fueron adsorbidos químicamente mediante intercambio iónico con los grupos ácidos (sulfónico o carboxílico) de los adsorbentes.
- El **HoASIM** fue el más apropiado para la adsorción de colorante cuba en agua residual. Esto se debe a la pobre solubilidad del **HoASIM**. Los porcentajes de adsorción obtenidos fueron del 79%.
- El **poli(*p*-ABz) mod *p*-AAFS** mostró buenas propiedades como agente floculante para la remoción de colorantes cuba y naftol en agua residual. Los porcentajes de remoción obtenidos son del 90 % en ambos casos.
- El **T*p*ASIM** fue el mejor adsorbente para la remoción iones metálicos en agua residual. Los porcentajes de adsorción fueron superiores al 97 % para  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . El estudio por FT-IR demostró que los iones metálicos fueron quimisorbidos mediante intercambio iónico y formación de complejos.

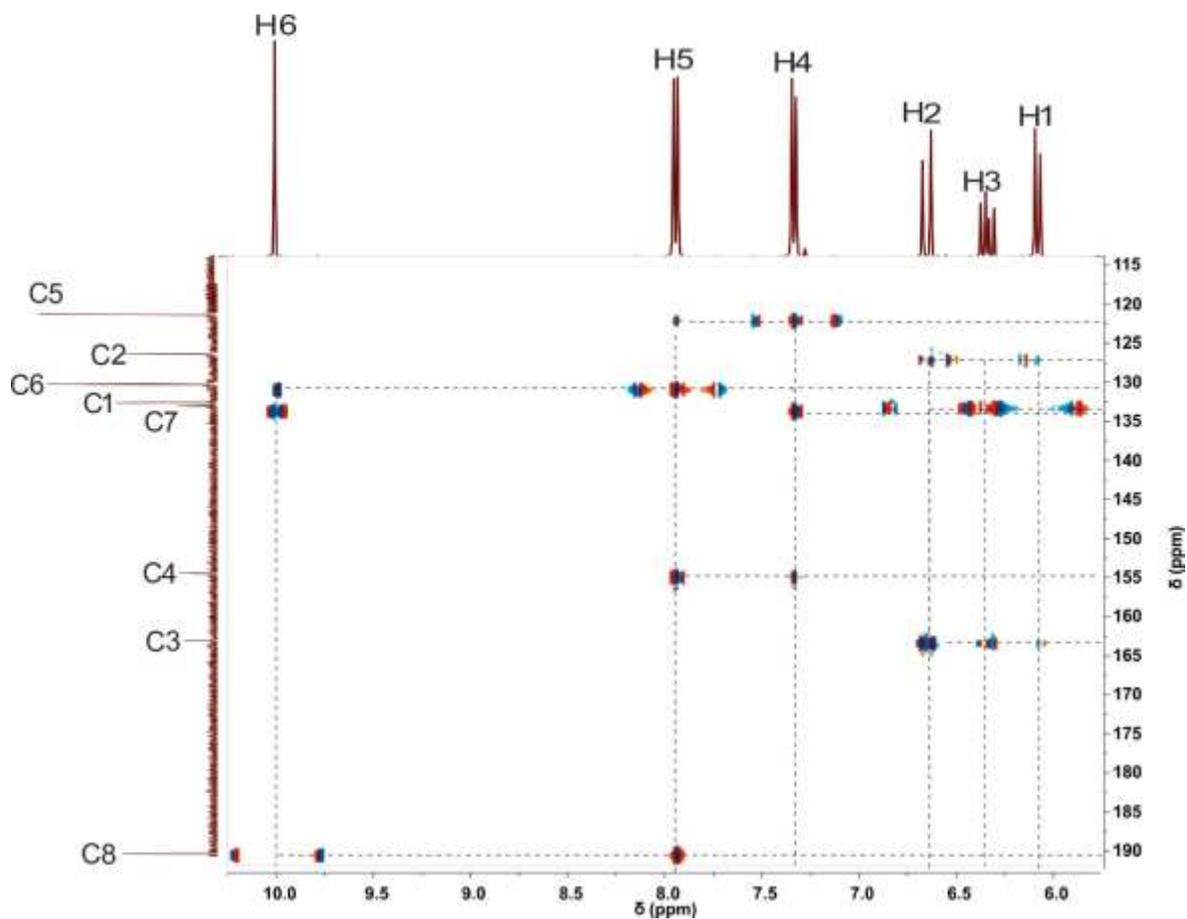
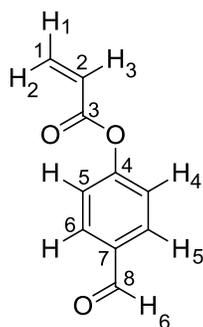
# ANEXOS



Anexo 1. Diagrama COSY *HH* del *p*-ABz (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).



**Anexo 2.** Diagrama HSQC HC del **p-ABz** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ , 400 MHz para  $^1\text{H}$ ).



**Anexo 3.** Diagrama HMBC *HC* del **p-ABz** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ , 400 MHz para  $^1\text{H}$ ).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Schulz, D. and A.O. Patil, *Functional Polymers: An Overview*. 1998.
2. Kumar, G.S., *Azo Functional Polymers: Functional Group Approach in Macromolec.* 1992: CRC Press.
3. Theato, P. and H.-A. Klok, *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines and Applications*. 2013: John Wiley & Sons.
4. Barroso, M.I., *Reactive and Functional Polymers Research Advances*. 2008: Nova Publishers.
5. Gayosso Trejo E., *Síntesis de nuevas macromoléculas con grupos ácido fosfónico útiles en la formación de nanopartículas metálicas*, in *Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales*. 2012, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: Mineral de la Reforma, Hgo. p. 45.
6. Gimenez, V., A. Mantecon, and V. Cadiz, *Modification of poly (vinyl alcohol) with acid chlorides and crosslinking with difunctional hardeners*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996. **34**(6): p. 925-934.
7. Takasu, A., et al., *Chemical modification of hydroxyl groups of poly (vinyl alcohol) by a glycosidation reaction*. *Macromolecular rapid communications*, 2000. **21**(11): p. 764-769.
8. Lamanna M., *Estructuras poliméricas con anillos triazólicos. Síntesis, caracterización y aplicaciones*, in *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales*. 2012, Universidad de Buenos Aires: Buenos Aires. Ar. p. 84-85.
9. Kobayashi, T., et al., *Proton-conducting polymers derived from poly (ether-etherketone) and poly (4-phenoxybenzoyl-1, 4-phenylene)*. *Solid State Ionics*, 1998. **106**(3): p. 219-225.
10. Shibaev, V., *Liquid-crystalline polymers: Past, present, and future*. *Polymer Science Series A*, 2009. **51**(11-12): p. 1131-1193.
11. Dobrynin, A.V. and M. Rubinstein, *Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces*. *Progress in Polymer Science*, 2005. **30**(11): p. 1049-1118.
12. Eisenberg, A. and M. Rinaudo, *Polyelectrolytes and ionomers*. *Polymer Bulletin*, 1990. **24**(6): p. 671-671.

13. Koetz, J. and S. Kosmella, *Polyelectrolytes and nanoparticles*. 2007: Germany, Springer.
14. Bolto, B. and J. Gregory, *Organic polyelectrolytes in water treatment*. Water research, 2007. **41**(11): p. 2301-2324.
15. Laschewsky, A., *Recent trends in the synthesis of polyelectrolytes*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012. **17**(2): p. 56-63.
16. Hickner, M.A., et al., *Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4587-4612.
17. Kim, H.-J., et al., *Hydrolytic stability of sulfonic acid-containing polyimides for fuel cell membranes*. Macromolecular Research, 2004. **12**(6): p. 545-552.
18. Roh, S.C., J.H. Hong, and C.K. Kim, *Polymer electrolyte membranes fabricated from poly (ethylene glycol dimethylmethacrylate-co-styrene sulfonic acid) copolymers for direct methanol fuel cell application*. Macromolecular Research, 2012. **20**(2): p. 197-204.
19. Goh, Y.T., et al., *Synthesis and characterization of poly (ether sulfone) grafted poly (styrene sulfonic acid) for proton conducting membranes*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009. **26**(2): p. 518-522.
20. García Serrano J., *Síntesis de nuevos polímeros de intercambio iónico para aplicaciones en celdas de combustible y formación de nanopartículas metálicas*, in *Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas"*. 2006, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Puebla Pue. p. 114.
21. Acar, O., et al., *Blend membranes from poly (2, 5-benzimidazole) and poly (styrene sulfonic acid) as proton-conducting polymer electrolytes for fuel cells*. Journal of materials science, 2010. **45**(4): p. 993-998.
22. Çelik, S.Ü., A. Aslan, and A. Bozkurt, *Phosphoric acid-doped poly (1-vinyl-1, 2, 4-triazole) as water-free proton conducting polymer electrolytes*. Solid State Ionics, 2008. **179**(19): p. 683-688.
23. Cölfen, H., *Double-Hydrophilic Block Copolymers: Synthesis and Application as Novel Surfactants and Crystal Growth Modifiers*. Macromolecular Rapid Communications, 2001. **22**(4): p. 219-252.

24. Kabiri, K., et al., *Solvent-, ion-and pH-specific swelling of poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) superabsorbing gels*. Journal of polymer research, 2010. **17**(2): p. 203-212.
25. Gao, B., et al., *Grafting of phosphorylcholine functional groups on polycarbonate urethane surface for resisting platelet adhesion*. Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(5): p. 2871-2878.
26. Moszner, N., et al., *Monomers for adhesive polymers, 2. Synthesis and radical polymerisation of hydrolytically stable acrylic phosphonic acids*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1999. **200**(5): p. 1062-1067.
27. Ciferri, A. and S. Kudaibergenov, *Natural and Synthetic Polyampholytes, 1*. Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(20): p. 1953-1968.
28. Chandrasekhar, V., *Inorganic and organometallic polymers*. 2005: United States, pp45-47, Springer.
29. Gleria, M. and R. De Jaeger, *Polyphosphazenes: a review*, in *New aspects in phosphorus chemistry V*. 2005, Springer. p. 165-251.
30. Allcock, H.R., *New approaches to hybrid polymers that contain phosphazene rings*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2007. **17**(2): p. 349-359.
31. Allen, C.W., *Linear, cyclic and polymeric phosphazenes*. Coordination chemistry reviews, 1994. **130**(1): p. 137-173.
32. Popova, G., et al., *Synthesis of functional poly (amino acids) on cyclophosphazene templates*. Polymer Science Series B, 2006. **48**(4): p. 198-202.
33. Montalvo Sierra María Isabel., *Síntesis y caracterización de nuevas macromoléculas con grupos funcionales ionógenos para la formación de nanopartículas de Au y Ag*, in *Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales*. 2013, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: Mineral de la Reforma, Hgo. p. 26-28.
34. Montalvo Sierra M.I., Martins Alho M.A., Herrera González A. M., García Serrano J., Bocardo Tovar P. B., *Synthesis of new hexakis heterocyclic*

- compounds and their use in the formation and stabilization of Au and Ag nanoparticles*. Science and Materials Engineering 2014. **IV**: p. 3-7.
35. Carriedo, G.A., et al., *On the synthesis of functionalized cyclic and polymeric aryloxyphosphazenes from phenols*. Journal of applied polymer science, 1996. **59**(12): p. 1879-1885.
  36. Feynman, R.P., *There's plenty of room at the bottom*. Engineering and science, 1960. **23**(5): p. 22-36.
  37. Drexler, K.E. and M. Minsky, *Engines of creation*. 1986: Fourth Estate London.
  38. Fahlman, B.D., *Nanomaterials*, in *Materials Chemistry*. 2011, Springer Netherlands. p. 457-583.
  39. Miramontes, O. and K. Volke, *Fronteras de la Física en el Siglo XXI*. 2013: Coplt ArXives.
  40. Cao, G., *Synthesis, Properties and Applications*. 2004: Singapore, pp. 32-35, World Scientific.
  41. Murty, B.S., et al., *Textbook of nanoscience and nanotechnology*. 2013, USA, Springer.
  42. Vajtai, R., *Springer Handbook of Nanomaterials*. 2013: USA, Springer.
  43. Poole, C.P. and F.J. Owens, *Introducción a la nanotecnología*. 2007: USA, Reverté.
  44. 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.
  45. Pal, A., S. Shah, and S. Devi, *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.
  46. Yang, J., J.Y. Lee, and H.-P. Too, *Phase-transfer identification of core-shell structures in bimetallic nanoparticles*. Plasmonics, 2006. **1**(1): p. 67-78.

47. 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.
48. Medina-Ramírez, I., M. González-García, and J.L. Liu, *Nanostructure characterization of polymer-stabilized gold nanoparticles and nanofilms derived from green synthesis*. Journal of materials science, 2009. **44**(23): p. 6325-6332.
49. Mallick, K., M. Witcomb, and M. Scurrrell, *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.
50. Dumur, F., et al., *Controlled spontaneous generation of gold nanoparticles assisted by dual reducing and capping agents*. Gold bulletin, 2011. **44**(2): p. 119-137.
51. Escobar Morales, B., et al., *Synthesis and characterization of colloidal platinum nanoparticles for electrochemical applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(9): p. 4215-4221.
52. Zhu, L., Zhou W, and Ji J. *Ferrocenyl branched poly (ethylene imine) micelles as reductive templates for the preparation of silver nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2010. **12**(6): p. 2179-2187.
53. Nomoto, A., et al., *Hydrophilic polymer supported nanoparticles prepared from samarium trichloride and lanthanum trichloride in liquid-phase*. Research on Chemical Intermediates, 2009. **35**(8-9): p. 1027-1032.
54. Dang, T.M.D., et al., *Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **2**(1): p. 015009.
55. Pan, D., et al., *An early investigation of ytterbium nanocolloids for selective and quantitative "multicolor" spectral CT imaging*. ACS nano, 2012. **6**(4): p. 3364-3370.
56. Ely, T.O., et al., *Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly (vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties*. Chemistry of materials, 1999. **11**(3): p. 526-529.

57. Bonet, F., et al., *Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol*. NanoStructured Materials, 1999. **11**(8): p. 1277-1284.
58. Pellegatta, J.-L., et al., *Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002. **178**(1): p. 55-61.
59. Zhang, A.-Q., et al., *Reducing Properties of Polymers in the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles*. Polymer Reviews, 2013. **53**(2): p. 240-276.
60. Note, C., et al., *Hydrophobically modified polyelectrolytes used as reducing and stabilizing agent for the formation of gold nanoparticles*. Colloid and Polymer Science, 2005. **283**(12): p. 1334-1342.
61. 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.
62. Sau, T.K. and C.J. Murphy, *Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(28): p. 8648-8649.
63. Sau, T.K. and A.L. Rogach, *Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control*. Advanced Materials, 2010. **22**(16): p. 1781-1804.
64. Burda, C., et al., *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*. Chemical reviews, 2005. **105**(4): p. 1025-1102.
65. Rozenberg, B. and R. Tenne, *Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites*. Progress in polymer science, 2008. **33**(1): p. 40-112.
66. Sadowski, Z. and I.H. Maliszewska, *Applications of gold nanoparticles: current trends and future prospects*, in *Metal Nanoparticles in Microbiology*. 2011, Springer. p. 225-248.
67. Paciotti, G.F., D.G. Kingston, and L. Tamarkin, *Colloidal gold nanoparticles: a novel nanoparticle platform for developing multifunctional tumor-targeted drug delivery vectors*. Drug development research, 2006. **67**(1): p. 47-54.

68. Li, H. and L. Rothberg, *Colorimetric detection of DNA sequences based on electrostatic interactions with unmodified gold nanoparticles*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004. **101**(39): p. 14036-14039.
69. Panáček, A., et al., *Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(33): p. 16248-16253.
70. Sondi, I. and B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria*. Journal of colloid and interface science, 2004. **275**(1): p. 177-182.
71. Sharma, V.K., R.A. Yngard, and Y. Lin, *Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities*. Advances in colloid and interface science, 2009. **145**(1): p. 83-96.
72. Choi, O., et al., *The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth*. Water research, 2008. **42**(12): p. 3066-3074.
73. Ruparelia, J.P., et al., *Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles*. Acta Biomaterialia, 2008. **4**(3): p. 707-716.
74. Sarkar, A., T. Mukherjee, and S. Kapoor, *PVP-stabilized copper nanoparticles: a reusable catalyst for "click" reaction between terminal alkynes and azides in nonaqueous solvents*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(9): p. 3334-3340.
75. Li, Y., et al., *Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution*. Organic letters, 2000. **2**(15): p. 2385-2388.
76. Narayanan, R. and M.A. El-Sayed, *Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(27): p. 8340-8347.
77. Joo, S.H., et al., *Size effect of ruthenium nanoparticles in catalytic carbon monoxide oxidation*. Nano letters, 2010. **10**(7): p. 2709-2713.

78. Chen, C.-W. and M. Akashi, *Synthesis, characterization, and catalytic properties of colloidal platinum nanoparticles protected by poly (N-isopropylacrylamide)*. Langmuir, 1997. **13**(24): p. 6465-6472.
79. Narayanan, R. and M.A. El-Sayed, *Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution*. Nano Letters, 2004. **4**(7): p. 1343-1348.
80. Narayanan, R. and M.A. El-Sayed, *Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: electron-transfer reaction*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(23): p. 7194-7195.
81. Chen, C.-W., D. Tano, and M. Akashi, *Colloidal platinum nanoparticles stabilized by vinyl polymers with amide side chains: Dispersion stability and catalytic activity in aqueous electrolyte solutions*. Journal of colloid and interface science, 2000. **225**(2): p. 349-358.
82. Kim, S.-W., et al., *Colloidal cobalt nanoparticles: a highly active and reusable Pauson-Khand catalyst*. Chemical communications (Cambridge, England), 2001(21): p. 2212-2213.
83. Son, S.U., et al., *The first intramolecular Pauson-Khand reaction in water using aqueous colloidal cobalt nanoparticles as catalysts*. Organic letters, 2002. **4**(2): p. 277-279.
84. Zhang, W., et al., *Gold/platinum bimetallic core/shell nanoparticles stabilized by a Fréchet-type dendrimer: preparation and catalytic hydrogenations of phenylaldehydes and nitrobenzenes*. Catalysis letters, 2009. **127**(3-4): p. 429-436.
85. Lam, V.W. and E.L. Gyenge, *High-performance osmium nanoparticle electrocatalyst for direct borohydride PEM fuel cell anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(11): p. B1155-B1160.
86. Cordente, N., et al., *Chemisorption on nickel nanoparticles of various shapes: Influence on magnetism*. Journal of applied physics, 2003. **94**(10): p. 6358-6365.

87. Couto, G.G., et al., *Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties*. Journal of colloid and interface science, 2007. **311**(2): p. 461-468.
88. Huang, H., et al., *Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles*. Langmuir, 1997. **13**(2): p. 172-175.
89. Wang, Y. and T. Asefa, *Poly (allylamine)-stabilized colloidal copper nanoparticles: synthesis, morphology, and their surface-enhanced Raman scattering properties*. Langmuir, 2010. **26**(10): p. 7469-7474.
90. Zhang, W.-x., *Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview*. Journal of Nanoparticle Research, 2003. **5**(3-4): p. 323-332.
91. Li, X.-q., D.W. Elliott, and W.-x. Zhang, *Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects*. Critical reviews in solid state and materials sciences, 2006. **31**(4): p. 111-122.
92. Park, S.-J., et al., *Synthesis and magnetic studies of uniform iron nanorods and nanospheres*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(35): p. 8581-8582.
93. Carpenter, E.E., *Iron nanoparticles as potential magnetic carriers*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2001. **225**(1): p. 17-20.
94. Li, X.-q. and W.-x. Zhang, *Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni (II) sequestration*. Langmuir, 2006. **22**(10): p. 4638-4642.
95. Grass, R.N., E.K. Athanassiou, and W.J. Stark, *Covalently functionalized cobalt nanoparticles as a platform for magnetic separations in organic synthesis*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(26): p. 4909-4912.
96. Gonzalez, A., et al., *Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(37): p. 17512-17517.

97. Noguez, C., *Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(10): p. 3806-3819.
98. Arceivala, S.J. and S.R. Asolekar, *Wastewater treatment for pollution control and reuse*. 2007: Tata McGraw-Hill Education.
99. Olmos, R.R., R.S. Marqués, and F.V. Moreto, *El agua en el medio ambiente: muestreo y análisis*. 2003: Plaza y Valdes.
100. Szyguła, A., et al., *The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **330**(2–3): p. 219-226.
101. Verma, A.K., R.R. Dash, and P. Bhunia, *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*. Journal of Environmental Management, 2012. **93**(1): p. 154-168.
102. Peyratout, C., E. Donath, and L. Daehne, *Electrostatic interactions of cationic dyes with negatively charged polyelectrolytes in aqueous solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **142**(1): p. 51-57.
103. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
104. Pimol, P., M. Khanidtha, and P. Prasert, *Influence of particle size and salinity on adsorption of basic dyes by agricultural waste: dried Seagrape (*Caulerpa lentillifera*)*. Journal of Environmental Sciences, 2008. **20**(6): p. 760-768.
105. Elizalde-González, M.P., et al., *Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **78**(1): p. 185-193.
106. Elizalde-González, M.P., J. Mattusch, and R. Wennrich, *Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic*. Bioresource Technology, 2008. **99**(11): p. 5134-5139.

107. Peláez-Cid, A.A., et al., *Textile dyes removal from aqueous solution using Opuntia ficus-indica fruit waste as adsorbent and its characterization*. Journal of Environmental Management, 2013. **130**(0): p. 90-97.
108. Peláez-Cid, A.A., A. Vázquez-Barranco, and A.M. Herrera-González, *Elimination of Dyes Present in Textile Industry Wastewater Using Adsorbent Materials Prepared from Broccoli Stem*. Advanced Materials Research, 2014. **976**: p. 207-211.
109. Elizalde-González, M.P. and V. Hernández-Montoya, *Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes*. Bioresource Technology, 2009. **100**(7): p. 2111-2117.
110. Dávila-Jiménez, M.M., M.P. Elizalde-González, and V. Hernández-Montoya, *Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions*. Bioresource Technology, 2009. **100**(24): p. 6199-6206.
111. Elizalde-González, M.P. and V. Hernández-Montoya, *Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment*. Biochemical Engineering Journal, 2007. **36**(3): p. 230-238.
112. Peláez-Cid, A.A. and M. Teutli-León, *Lignocellulosic precursors used in the elaboration of activated carbon*. Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon-Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, 2012.
113. Chowdhury, A.N., S.R. Jesmeen, and M.M. Hossain, *Removal of dyes from water by conducting polymeric adsorbent*. Polymers for Advanced Technologies, 2004. **15**(11): p. 633-638.
114. Davey, J.M., et al., *Electrohydrodynamic synthesis, characterisation and metal uptake studies on polypyrrole colloids stabilised by polyvinylphosphate dopant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **175**(3): p. 291-301.
115. Tedeschi, C., et al., *Adsorption and Desorption Behavior of an Anionic Pyrene Chromophore in Sequentially Deposited Polyelectrolyte-Dye Thin*

- Films*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(24): p. 5841-5848.
116. Aravind, U.K., et al., *Treatment of industrial effluents using polyelectrolyte membranes*. Desalination, 2010. **252**(1–3): p. 27-32.
  117. Kaner, D., A. Saraç, and B. Şenkal, *Removal of dyes from water using crosslinked aminomethane sulfonic acid based resin*. Environmental Geochemistry and Health, 2010. **32**(4): p. 321-325.
  118. Coşkun, R. and A. Delibaş, *Removal of methylene blue from aqueous solutions by poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-co-itaconic acid) hydrogels*. Polymer Bulletin, 2012. **68**(7): p. 1889-1903.
  119. Joo, J.B., J. Park, and J. Yi, *Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(1): p. 102-107.
  120. Park, J., J. Joo, and J. Yi, *Adsorption of acid dyes using polyelectrolyte impregnated mesoporous silica*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005. **22**(2): p. 276-280.
  121. Szyguła, A., et al., *Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan*. Journal of Environmental Management, 2009. **90**(10): p. 2979-2986.
  122. Guibal, E. and J. Roussy, *Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan)*. Reactive and Functional Polymers, 2007. **67**(1): p. 33-42.
  123. Fang, R., X. Cheng, and X. Xu, *Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater*. Bioresource Technology, 2010. **101**(19): p. 7323-7329.
  124. Zhao, H.-Z., et al., *Synthesis and flocculation properties of poly(diallyldimethyl ammonium chloride–vinyl trimethoxysilane) and poly(diallyldimethyl ammonium chloride–acrylamide–vinyl trimethoxysilane)*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**(2): p. 335-342.

125. Schwarz, S., et al., *Cationic Flocculants Carrying Hydrophobic Functionalities: Applications for Solid/Liquid Separation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(29): p. 8649-8654.
126. Schwarz, S., et al., *Effect of charge density, molecular weight, and hydrophobicity on polycations adsorption and flocculation of polystyrene latices and silica*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **101**(5): p. 3422-3429.
127. Petzold, G., et al., *Dye flocculation using polyampholytes and polyelectrolyte-surfactant nanoparticles*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(2): p. 1342-1349.
128. Renault, F., et al., *Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach*. European Polymer Journal, 2009. **45**(5): p. 1337-1348.
129. Zemaitaitiene, R.J., et al., *The role of anionic substances in removal of textile dyes from solutions using cationic flocculant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **214**(1–3): p. 37-47.
130. Rodríguez, R., *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente*. 2006: IGME.
131. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
132. Wan Ngah, W. and M. Hanafiah, *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review*. Bioresource technology, 2008. **99**(10): p. 3935-3948.
133. Rhazi, M., et al., *Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan.: Application to the treatment of liquid waste*. European Polymer Journal, 2002. **38**(8): p. 1523-1530.
134. Salehizadeh, H. and S. Shojaosadati, *Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus**. Water Research, 2003. **37**(17): p. 4231-4235.
135. Takafuji, M., et al., *Preparation of poly (1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions*. Chemistry of materials, 2004. **16**(10): p. 1977-1983.

136. Nishikawa, H. and E. Tsuchida, *Complexation and form of poly (vinylpyridine) derivatives with copper (II) in aqueous solution*. The Journal of Physical Chemistry, 1975. **79**(19): p. 2072-2076.
137. Sasaki, K.J., et al., *Polyelectrolyte ultrafiltration of multivalent ions. Removal of copper (2+) by sodium poly (styrenesulfonate)*. Langmuir, 1989. **5**(2): p. 363-369.
138. Mimoune, S. and F. Amrani, *Experimental study of metal ions removal from aqueous solutions by complexation–ultrafiltration*. Journal of membrane science, 2007. **298**(1): p. 92-98.
139. Bessbousse, H., et al., *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly (ethyleneimine) in a poly (vinyl alcohol) matrix*. Journal of Membrane Science, 2008. **307**(2): p. 249-259.
140. Herrera, A., et al., *(2-Acryloylaminophenyl) arsonic acid*. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 2005. **61**(12): p. 2752-2754.
141. Liu, Y., W. Wang, and A. Wang, *Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgit hydrogel composites*. Desalination, 2010. **259**(1): p. 258-264.
142. Molinari, R., P. Argurio, and T. Poerio, *Comparison of polyethylenimine, polyacrylic acid and poly (dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamme) in Cu 2+ removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration*. Desalination, 2004. **162**: p. 217-228.
143. Ge, F., et al., *Effective removal of heavy metal ions Cd 2+, Zn 2+, Pb 2+, Cu 2+ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles*. Journal of hazardous materials, 2012. **211**: p. 366-372.
144. Gregor, H.P., L.B. Luttinger, and E.M. Loebel, *Metal–Polyelectrolyte Complexes. II. Complexes of Copper with Cross-linked Polyacrylic and Polymethacrylic Acids*. The Journal of Physical Chemistry, 1955. **59**(4): p. 366-368.

145. Korus, I., *Heavy metals complexes of poly (sodium 4-styrenesulfonate)-thermogravimetric studies*. Polimery, 2012. **57**(4): p. 290-295.
146. Wang, C., T. Takayama, and S. Nakamura, *Blends of polyester having amino sulfonic acid moieties with poly (vinyl alcohol) and their metal complex formation*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(16): p. 3561-3569.
147. Guillevic, M.-A., et al., *Structure–property relationships in ortho-metallated imine complexes of Re (I)*. Polyhedron, 2000. **19**(3): p. 249-257.
148. Tenchiu, A.C., et al., *Synthesis, characterization and thermal behaviour of ortho-metallated Pd (II) complexes containing N-benzoylthiourea derivatives*. Polyhedron, 2008. **27**(18): p. 3537-3544.
149. Mocanu, A.S., et al., *Synthesis, mesomorphism and luminescence properties of palladium (II) and platinum (II) complexes with dimeric Schiff base liquid crystals*. Inorganica Chimica Acta, 2010. **363**(4): p. 729-736.
150. Bilgin-Eran, B., Ç. Yörür, and S. Uzman, *Synthesis and mesomorphic properties of new imines and copper (II) complexes*. Journal of organometallic chemistry, 2002. **655**(1): p. 105-110.
151. Paul, M.K., et al., *Synthesis and mesomorphism of new chiral imines and copper (II) complexes*. Journal of Molecular Structure, 2013. **1039**: p. 219-226.
152. Chandrasekhar, V., B.M. Pandian, and R. Azhakar, *Synthesis, structure and metallation of spiro-N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)(OC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: A heptacoordinate Co (II) in the molecular structure of N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)(OC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. Polyhedron, 2008. **27**(1): p. 255-262.
153. Thomas, K.J., et al., *Unusual tridentate N<sub>3</sub> capping coordination behavior of hexakis (3, 5-dimethylpyrazolyl) cyclotriphosphazene, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(3, 5-Me<sub>2</sub>Pz)<sub>6</sub>: synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of mono-and dinuclear copper (II) complexes and the x-ray structure of N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(3, 5-Me<sub>2</sub>Pz)<sub>6</sub>·cndot. CuCl<sub>2</sub>*. Inorganic Chemistry, 1993. **32**(5): p. 606-611.
154. Thomas, K.R.J., et al., *Tridentate N<sub>3</sub> capping coordination behaviour of potentially multi-site coordinating cyclotriphosphazenes: synthesis and*

- spectroscopic studies of 2, 2-spiro (1, 3-propanediamino)-4, 4, 6, 6-tetrakis (3, 5-dimethylpyrazolyl) cyclotriphosphazene, 2, 2-diamino-4, 4, 6, 6-tetrakis (3, 5-dimethylpyrazolyl)-cyclotriphosphazene and their mononuclear complexes; X-ray structure of ATPCTP· CoCl<sub>2</sub>. *Inorganica chimica acta*, 1999. **286**(2): p. 127-133.
155. Thomas, K.J., et al., *Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Ternary Copper (II) Complexes with 2, 2-Diphenyl-4, 4, 6, 6-tetrakis (3, 5-dimethylpyrazolyl) cyclotriphosphazene and Nitrogenous Bases. X-ray Structures of N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub> (3, 5-Me<sub>2</sub>Pz)<sub>4</sub> · Cu (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O and N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub> (3, 5-Me<sub>2</sub>Pz)<sub>4</sub> · Cu (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2ImH*. *Inorganic Chemistry*, 1994. **33**(24): p. 5382-5390.
156. Gall, M. and M. Breza, *QTAIM study of transition metal complexes with cyclophosphazene-based multisite ligands I: Zinc (II) and nickel (II) complexes*. *Polyhedron*, 2009. **28**(3): p. 521-524.