



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**TESIS**

**DISEÑO Y SÍNTESIS DE POLÍMEROS ZWITTERIÓNICOS Y  
POLIBÁSICOS ÚTILES EN PROCESOS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

**Para obtener el grado de Maestro en Ciencias de los Materiales**

**PRESENTA**

Ing. Fernando David Mercado Pizaño

Directora:

Dra. Ana María Herrera González

Co-director:

Dr. Jesús García Serrano

**Comité tutorial**

Dra. Nayely Trejo Carbajal

Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano

Mineral de la Reforma, Hgo., México., julio 2023



Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de junio de 2023

Número de control: ICBI-D/754/2023  
 Asunto: Autorización de impresión.

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

El Comité Tutorial de la tesis titulada **"Diseño y síntesis de polímeros zwitteriónicos y polibásicos útiles en procesos de intercambio iónico"** realizado por el sustentante **Fernando David Mercado Pizaño** con número de cuenta **325239** perteneciente al programa de la **Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

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

Atentamente  
 "Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial

Dra. Ana María Herrera González  
 Directora de tesis

Dr. Jesús García Serrano  
 Codirector

Dra. Nayely Trejo Carbajal  
 Titular

Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano  
 Suplente

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
 Director del ICBI



0AAS/180



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
 México, C.P. 42184  
 Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

Dedicado a mis hijos Santiago y Emilio, ustedes son mi razón de salir adelante y motivo de haber llegado tan lejos como jamás lo imagine, prueba de ello la maestría, deseo que esto les sirva de ejemplo para que se den cuenta que ustedes también podrán hacer esto y mucho más, los límites no existen!, superense hijos y sean los mejores siempre en todo lo que hagan verán que todo lo que se propongan lo lograrán y dependiendo de su esfuerzo será el tamaño de las recompensas que reciban, nunca se rindan, los amo con toda mi alma, corazón y quiero que sepan que me han hecho el hombre más feliz del mundo por ser su padre.

El presente trabajo se realizó en el **Laboratorio 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**

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de una manera muy especial a la Dra. Ana María Herrera González por la confianza brindada para realizar este trabajo, por todo el conocimiento, soporte, ayuda, enseñanza y experiencia que me brindo a lo largo de toda la maestría. Ha sido un honor Dra. Ana ser su alumno y me llena de satisfacción que usted haya sido mi directora, la admiro por la gran científica que es y la aprecio por lo profesional, ética y por la persona que es, muchas gracias por todo y por su tan valiosa amistad. Agradezco al Dr. Jesús García Serrano por la participación y aportación que me brindo a lo largo de la maestría así como por compartir sus conocimientos conmigo.

Agradezco a la Dra. Nayely Trejo Carbajal por todo el apoyo, enseñanza, conocimiento, experiencia y amistad que me brindo en cada momento, muchas gracias Dra. aprendí mucho gracias a usted. Al Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano por las valiosas observaciones a este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por los recursos otorgados para la realización de este proyecto a través de la beca de manutención CONACyT-1145976.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio Mari Carmen, Karina y Esmeralda por su apoyo, ayuda, consejos y conocimientos compartidos.

Quiero agradecer de una manera muy especial a padre Hermilo Mercado Reyes y a mi madre Miriam del Carmen Pizaño Ramiro porque su apoyo hacia mí siempre ha sido incondicional a pesar de todos mis tropiezos y dificultades, gracias por siempre estar para mí, gracias por confiar en mí y ayudarme a culminar este proyecto que sin duda es uno de los más importantes en mi vida, espero que los llene de orgullo y satisfacción por yo soy gracias a ustedes, los amo padres. A mi hermano Yahir Hermilo Mercado Pizaño, bequito te quiero y amo mucho gracias por creer en mí, ojalá te sirva de ejemplo si fuese el caso. Los amo familia.

Quiero agradecer hasta el cielo a mi abuelita María Guadalupe Reyes Contreras por todo el apoyo que me brindo siempre, por ese amor incondicional, abuelita sé que estarías muy feliz y orgullosa de mí y sé que lo estarás en el cielo.

Quiero agradecer con mucho cariño a mi tía Ma. Guadalupe Mercado Reyes, gracias tía por todo el apoyo que me brindaste a mí y a mi familia, siempre estuviste ahí incondicionalmente, gracias por creer en mí y apoyarme tanto con este proyecto.

Con mucho amor quiero agradecer a mi esposa Brenda Berenice Morales Samaniego, mi reina muchas gracias por todo el apoyo que me brindaste, por todo el soporte, por tu compañía, por ser mi pareja, por creer en mí y estar en todo momento apoyándome con nuestros hijos, ustedes son mi fuerza y motivación de salir adelante y jamás rendirme, quiero luchar para darles lo mejor en esta vida, los amo con todas mis fuerzas y con todo mi corazón.

Agradezco a Dios mi padre celestial por darme la oportunidad de culminar este proyecto de vida.

Gracias a toda mi familia, amigos, a todos los que intervinieron por su confianza y palabras.

**¡GRACIAS A TODOS!**

## Tabla de contenido

<b>Introducción</b> .....	<b>17</b>
<b>Justificación</b> .....	<b>22</b>
<b>Planteamiento del problema</b> .....	<b>22</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>23</b>
Objetivo general .....	<b>23</b>
Objetivos específicos .....	<b>23</b>
<b>Hipótesis</b> .....	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO 1. Síntesis de polielectrolitos; polizwitteriones y polibásicos</b> .....	<b>25</b>
<b>1.1 Marco teórico</b> .....	<b>25</b>
1.1.1 Adsorción .....	25
1.1.2 Intercambio iónico .....	25
1.1.3 Intercambiadores iónicos utilizados actualmente .....	25
<b>1.2 Antecedentes</b> .....	<b>27</b>
1.2.1 Condiciones de frontera de los polizwitteriones .....	27
1.2.2 Grupos zwitteriónicos que han sido incorporados a cadenas poliméricas .....	27
1.2.3 Polielectrolitos utilizados como adsorbentes .....	30
<b>1.3 Desarrollo experimental</b> .....	<b>31</b>
1.3.1 Síntesis del monómero 2-bromoetil metacrilato .....	33
1.3.2 Síntesis del poli(2-bromoetil metacrilato) .....	33
1.3.3 Síntesis del polizwitterion <i>p</i> -arsobetaína .....	34
1.3.4 Síntesis del polizwitterion <i>o</i> -arsobetaína .....	35
1.3.5 Síntesis de monómero <i>N</i> -( <i>t</i> -butil)metacrilamida .....	36
1.3.6 Síntesis del poli( <i>N</i> -( <i>t</i> -butil)metacrilamida).....	37
1.3.7 Síntesis del poli(2-( <i>t</i> -butilamino)etilmetacrilato).....	38
<b>1.4 Resultados y discusión</b> .....	<b>39</b>
<b>Caracterización del monómero 2-bromoetil metacrilato</b> .....	<b>39</b>
1.4.1 FT-IR del monómero 2-bromoetil metacrilato .....	39
1.4.2 RMN- <sup>1</sup> H del monómero 2-bromoetil metacrilato .....	40
<b>Caracterización del poli(2-bromoetil metacrilato)</b> .....	<b>41</b>
1.4.3 FT-IR del poli(2-bromoetil metacrilato) .....	41
1.4.4 RMN- <sup>1</sup> H del poli(2-bromoetil metacrilato) .....	42
<b>Caracterización del polizwitterion <i>p</i>-arsobetaína</b> .....	<b>43</b>
1.4.5 FT-IR del polizwitterion <i>p</i> -arsobetaína .....	43
1.4.6 RMN- <sup>1</sup> H del polizwitterion <i>p</i> -arsobetaína .....	44
<b>Caracterización del polizwitterion <i>o</i>-arsobetaína</b> .....	<b>45</b>
1.4.7 FT-IR del polizwitterion <i>o</i> -arsobetaína .....	45
<b>Caracterización del monómero <i>N</i>-(<i>t</i>-butil)metacrilamida</b> .....	<b>46</b>
1.4.8 FT-IR del monómero <i>N</i> -( <i>t</i> -butil)metacrilamida .....	46
1.4.9 RMN- <sup>1</sup> H del monómero <i>N</i> -( <i>t</i> -butil)metacrilamida .....	47

<b>Caracterización del poli(<i>N</i>-(<i>t</i>-butil)metacrilamida) .....</b>	<b>48</b>
1.4.10 FT-IR del poli( <i>N</i> -( <i>t</i> -butil)metacrilamida) .....	48
1.4.11 RMN- <sup>1</sup> H del poli( <i>N</i> -( <i>t</i> -butil)metacrilamida) .....	49
<b>Caracterización del polielectrolito polibásico poli(2-(<i>t</i>-butilamino)etilmetacrilato).....</b>	<b>50</b>
1.4.12 FT-IR del poli(2-( <i>t</i> -butilamino)etilmetacrilato).....	50
1.4.13 RMN- <sup>1</sup> H del poli(2-( <i>t</i> -butilamino)etilmetacrilato).....	51
<b>Análisis termogravimétrico TGA .....</b>	<b>52</b>
<b>1.5 Conclusiones .....</b>	<b>54</b>
<b>CAPÍTULO 2. Síntesis y estabilización de nanoestructuras de Au y Ag utilizando polielectrolitos .....</b>	<b>55</b>
<b>2.1 Marco teórico .....</b>	<b>55</b>
2.1.1 Nanociencia y nanotecnología .....	55
2.1.2 Nanoestructuras metálicas .....	55
2.1.3 Nanopartículas metálicas.....	56
<b>2.2 Antecedentes .....</b>	<b>60</b>
2.2.1 Estabilización de nanopartículas con polielectrolitos .....	60
<b>2.3 Desarrollo experimental.....</b>	<b>62</b>
2.3.1 Síntesis de nanopartículas metálicas de Au utilizando el polizwitterion <i>p</i> -arsobetaína .....	62
2.3.2 Síntesis de nanoestructuras metálicas de Ag utilizando el polizwitterion <i>p</i> -arsobetaína.....	63
2.3.3 Síntesis de nanopartículas metálicas de Au utilizando el poli(2-( <i>t</i> -butilamino)etilmetacrilato) .....	64
2.3.4 Síntesis de nanoestructuras metálicas de Ag utilizando el poli(2-( <i>t</i> -butilamino)etilmetacrilato).....	65
<b>2.4 Resultados y discusión .....</b>	<b>66</b>
2.4.1 Nanopartículas metálicas de Au utilizando el polizwitterion <i>p</i> -arsobetaína .....	66
2.4.2 Nanoestructuras metálicas de Ag utilizando el polizwitterion <i>p</i> -arsobetaína .....	69
2.4.3 Nanopartículas metálicas de Au utilizando el poli(2-( <i>t</i> -butilamino)etilmetacrilato) .....	72
2.4.4 Nanopartículas metálicas de Ag utilizando el poli(2-( <i>t</i> -butilamino)etilmetacrilato).....	74
<b>2.5 Conclusiones .....</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO 3. Remoción de colorantes textiles utilizando polizwitteriones con grupos ácido arsónico y amina secundaria.....</b>	<b>78</b>
<b>3.1 Marco teórico .....</b>	<b>78</b>
3.1.1 Definición de agua residual.....	78
3.1.2 Aguas residuales de la industria textil .....	78
3.1.3 Colorantes textiles .....	78
3.1.4 Clasificación de los colorantes .....	79
3.2.5 Métodos para el tratamiento de aguas residuales textiles.....	82
<b>3.2 Antecedentes .....</b>	<b>84</b>
3.2.2 Polielectrolitos como materiales adsorbentes .....	84
<b>3.3 Desarrollo experimental.....</b>	<b>86</b>
3.3.1 Preparación de los polizwitteriones como materiales adsorbentes .....	86
<b>3.4 Caracterización de los materiales adsorbentes .....</b>	<b>86</b>
3.4.1 Densidad aparente.....	86
3.4.2 Punto de carga cero pH <sub>pzc</sub> .....	86
3.4.3 Análisis FT-IR .....	87

3.4.4 Análisis termogravimétrico TGA .....	87
<b>3.5 Selección de colorantes .....</b>	<b>87</b>
3.5.1 Curvas de calibración de colorantes .....	89
3.5.2 Adsorción estática de colorantes.....	90
3.5.3 Construcción de isothermas de adsorción .....	91
<b>3.6 Resultados y discusión .....</b>	<b>93</b>
3.6.1 Densidad aparente.....	93
3.6.2 Punto de carga cero $pH_{pzc}$ .....	93
3.6.3 Adsorción estática de colorantes textiles .....	94
3.6.4 Construcción de isothermas de adsorción .....	96
3.6.5 Análisis FT-IR de los materiales adsorbentes posterior al proceso de adsorción .....	102
<b>3.7 Conclusiones .....</b>	<b>106</b>
<b>Anexo 1 .....</b>	<b>107</b>
<b>Anexo 2 .....</b>	<b>108</b>
<b>Anexo 3 .....</b>	<b>109</b>
<b>Anexo 4 .....</b>	<b>110</b>
<b>Anexo 5 .....</b>	<b>111</b>
<b>Anexo 6 .....</b>	<b>112</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>113</b>
<b>Productos .....</b>	<b>116</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Estructura de la betaína. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2. Estructuras posibles de los polielectrolitos zwitteriónicos en función de la posición de las cargas.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3. Grupos ácido arsónico y carboxílico. ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4. Grupos zwitteriónicos que han sido incorporados a cadenas poliméricas. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 5. Esquema de reacción de la síntesis del monómero 2-bromoetil metacrilato. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 6. Esquema de reacción de polimerización en masa vía radicales libres del monómero 2-bromoetil metacrilato. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 7. Esquema de reacción para obtener el polizwitterion p-arsobetaina.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 8. Esquema de reacción para obtener el polizwitterion o-arsobetaina.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 9. Esquema de reacción de la síntesis del monómero N-(t-butil)metacrilamida. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 10. Esquema de reacción de polimerización en solución vía radicales libres del monómero N-(t-butil)metacrilamida.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 11. Esquema de reacción de la síntesis del poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato). ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 12. Espectro de FT-IR del monómero 2-bromoetil metacrilato. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 13. Espectro de RMN de <math>^1H</math> del monómero 2-bromoetil metacrilato a 400 MHz en <math>CDCl_3</math>. ....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 14. Espectro de FT-IR del poli(2-bromoetil metacrilato).....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 15. Espectro de RMN de <math>^1H</math> del poli(2-bromoetil metacrilato) a 400 MHz en <math>CDCl_3</math>.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 16. Espectro de FT-IR del polizwitterion p-arsobetaina.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 17. Espectro de RMN de <math>^1H</math> del polizwitterion p-arsobetaina a 400 MHz en <math>DMSO-d_6</math>.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 18. Espectro de FT-IR del polizwitterion o-arsobetaina.....</i>	<i>45</i>

Figura 19. Espectro de FT-IR del monómero N-(t-butil)metacrilamida.....	46
Figura 20. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del monómero N-(t-butil)metacrilamida a 400 MHz en CDCl <sub>3</sub> .....	47
Figura 21. Espectro de FT-IR del poli(N-(t-butil)metacrilamida).....	48
Figura 22. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del poli(N-(t-butil)metacrilamida) a 400 MHz en CDCl <sub>3</sub> .....	49
Figura 23. Espectro FT-IR del poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	50
Figura 24. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato) a 400 MHz en DMSO-d <sub>6</sub> .....	51
Figura 25. Termogramas de a) poli(2-bromoetil metacrilato), b) poli(p-arsobetaina) y c) poli(o-arsobetaina).....	53
Figura 26. Tipos de estabilización de nanopartículas metálicas a) estabilización electrostática, b) estabilización estérica c) estabilización electro-estérica.....	58
Figura 27. Estructuras de polielectrolitos con diferentes grupos funcionales que han sido reportados para la síntesis de nanopartículas.....	60
Figura 28. Esquema de síntesis de nanopartículas de Au utilizando el poli(p-arsobetaina).....	62
Figura 29. Esquema de síntesis de nanopartículas de Ag utilizando el poli(p-arsobetaina).....	63
Figura 30. Esquema de síntesis de nanopartículas de Au utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	64
Figura 31. Esquema de síntesis de nanopartículas de Ag utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	65
Figura 32. Espectro de UV-Vis de las nanopartículas de Au utilizando el poli(p-arsobetaina).....	67
Figura 33. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Au utilizando el poli(p-arsobetaina).....	68
Figura 34. Histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas de Au utilizando el poli(p-arsobetaina).....	68
Figura 35. Gráfico de porcentaje de anisotropía en las nanopartículas de Au utilizando el poli(p-arsobetaina).....	69
Figura 36. Espectro de UV-Vis de las nanoestructuras de Ag utilizando el poli(p-arsobetaina).....	70
Figura 37. Imágenes de TEM de las nanoestructuras de Ag hexagonales utilizando el poli(p-arsobetaina).....	71
Figura 38. Histograma de distribución de tamaño de las nanoestructuras hexagonales de Ag utilizando el poli(p-arsobetaina).....	71
Figura 39. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	72
Figura 40. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Au utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	73
Figura 41. Distribución de tamaño de nanopartículas de Au utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	74
Figura 42. Espectro de UV-Vis de las nanopartículas de Ag utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	75
Figura 43. Imágenes de TEM de las nanoestructuras de Ag utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	76
Figura 44. Distribución de tamaño de nanoestructuras de Ag utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmetacrilato).....	76
Figura 45. Porcentajes de remoción de colorantes textiles utilizando los polizwitteriones como materiales adsorbentes.....	95
Figura 46. Interacción puentes de hidrogeno entre los grupos amina secundaria y ácido arsónico en el poli(o-arsobetaina).....	96
Figura 47. Isotermas de adsorción de colorante NeT y DO26 utilizando el poli(p-arsobetaina).....	98
Figura 48. Isoterma de adsorción del colorantes rojo congo utilizando el poli(p-arsobetaina).....	99
Figura 49. Isotermas de adsorción de los colorantes BV3, verde malaquita y BB9 utilizando el poli(p-arsobetaina).....	100
Figura 50. Isotermas de adsorción de los colorantes BB9 y verde malaquita utilizando el poli(o-arsobetaina).....	101
Figura 51. Isoterma de adsorción del colorante BV3 utilizando el poli(o-arsobetaina).....	101
Figura 52. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina)-verde malaquita después de la adsorción.....	103
Figura 53. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina)-BB9 después de la adsorción.....	104
Figura 54. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina)-DO26 después de la adsorción.....	105

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Grupos funcionales presentes en resinas de intercambio iónico.....	26
Tabla 2. Tasas de remoción de colorantes empleando polielectrolitos como adsorbentes.....	31
Tabla 3. Reactivos y disolventes.....	32
Tabla 4. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica.....	56

<i>Tabla 5. Clasificación de los colorantes y grupos cromóforos.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabla 6. Clasificación de los colorantes por su método de aplicación.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 7. Colorantes seleccionados y sus características principales.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 8. Densidad aparente de los materiales adsorbentes.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 9. Punto de carga cero <math>pH_{pzc}</math> de los materiales adsorbentes.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 10. Parámetros de Langmuir.....</i>	<i>97</i>

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>0 D</b>	0 dimensiones
<b>1 D</b>	1 dimensión
<b>2 D</b>	2 dimensiones
<b>3 D</b>	3 dimensiones
<b>BB9</b>	Azul de metileno 9
<b>BV3</b>	Violeta básico 3
<b>cm<sup>-1</sup></b>	Número de onda
<b>cm<sup>3</sup></b>	Centímetro cúbico
<b>DO26</b>	Naranja Directo 26
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
<b>g</b>	Gramos
<b>GPC</b>	Cromatografía de permeación en gel
<b>h</b>	Hora
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<b>K</b>	Kelvin
<b>M</b>	Molaridad
<b>m</b>	Señal múltiple (RMN)
<b>m<sup>2</sup></b>	Metro cuadrado
<b>mg</b>	Miligramos
<b>mL</b>	Mililitros

<b>M<sub>n</sub></b>	Peso molecular en número
<b>M<sub>w</sub></b>	Peso molecular en peso
<b>M<sub>z</sub></b>	Peso molecular en z
<b>N</b>	Normalidad
<b>NeT</b>	Negro de eriocromo
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	Punto de carga cero
<b>poli(o-AAFA)</b>	Ácido poli(o-acrilamidofenilarsénico)
<b>poli(p-AAFA)</b>	Ácido poli(p-acrilamidofenilarsénico)
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Resonancia Magnética Nuclear de protón
<b>s</b>	Señal simple (RMN)
<b>S<sub>N</sub>2</b>	Sustitución nucleofílica bimolecular
<b>SPR</b>	Resonancia del plasmón superficial
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta visible
<b>δ</b>	Desplazamiento químico
<b>δ</b>	Movimiento de torsión
<b>v</b>	Movimiento de elongación

## Resumen

Los polielectrolitos son polímeros en los que una porción sustancial de las unidades constitucionales contiene sitios iónicos, ionizables o ambos, esta característica les confiere la propiedad de poder llevar a cabo procesos de intercambio iónico; el intercambio iónico es un fenómeno que se lleva a cabo al poner en contacto un sólido iónico el cual llamaremos “intercambiador” con una solución que contiene contraiones en ella (adsorbato). Los polielectrolitos se pueden clasificar dependiendo de la naturaleza de las cargas presentes en su estructura, en polianiones o poliácidos, en policationes o polibásicos y en polianfolitos, siendo estos últimos aquellos que contienen en su estructura tanto cargas negativas como positivas. Un tipo especial de polianfolito son los polizwitteriones, los cuales contienen un número idéntico de cargas positivas y negativas en la misma unidad constitucional repetitiva o en la misma unidad monomérica, algunas aplicaciones de los polizwitteriones son en el tratamiento de aguas, en catálisis, como biomateriales, en nanomedicina, nanotecnología y en la síntesis de nanopartículas metálicas por el método coloidal, el interés en utilizarlos en dicha aplicación es que gracias a los grupos iónicos presentes en su estructura y al tamaño de las cadenas poliméricas estos pueden llevar a cabo la reducción de iones metálicos y estabilizar las nanopartículas mediante efecto electro-estérico, además de que pueden generar el crecimiento anisotrópico de nanoestructuras con morfologías particulares gracias a los espacios de crecimiento que se generan entre las cadenas poliméricas. La amplia variedad de aplicaciones ha generado interés en el nuevo diseño y síntesis de este tipo de materiales. Existen pocos estudios utilizando polímeros zwitteriónicos como intercambiadores iónicos por lo que este trabajo presenta el diseño y síntesis de dos polímeros zwitteriónicos de tipo arsobetaínas, por contener en su estructura grupos ácido arsónico ( $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ) y aminas secundarias ( $-\text{NH}$ ), que favorezcan el intercambio iónico y su aplicación en la remoción de colorantes textiles obteniendo porcentajes de remoción del 99% con colorantes catiónicos como el verde malaquita y el violeta básico 3, con colorantes aniónicos se obtuvo un porcentaje de remoción del 50% con los colorantes DO26 y NeT y del 90% con el colorante rojo congo. La *p*-arsobetaína fue aplicada en la síntesis verde de nanopartículas metálicas de oro y plata obteniendo morfologías anisotrópicas en ambas síntesis. Las poli(arsobetaínas) fueron caracterizadas mediante

FT-IR, análisis termogravimétrico y RMN de  $^1\text{H}$ . También se presenta el diseño y síntesis de un nuevo polielectrolito polibásico a base de *terc*-butilamina y su aplicación en la síntesis de nanopartículas de oro y plata obteniendo morfologías anisotrópicas en ambos casos. El polielectrolito polibásico fue caracterizado mediante FT-IR y RMN de  $^1\text{H}$ .

## **Abstract**

Polyelectrolytes are polymers in which a substantial portion of the constitutional units contain ionic or ionizable sites or both. This characteristic gives them the property of being able to carry out ionic exchange processes; ionic exchange is a phenomenon that is carried out by contacting an ionic solid which we will call "exchanger" with a solution that contains counterions in it (adsorbate). Polyelectrolytes can be classified depending on the nature of the charges present in their structure: polyanions or polyacids, polycations or polybasics, and polyampholytes, the latter being those that contain both negative and positive charges in their structure. A special type of polyampholyte are polyzwitterions, which contain an identical number of positive and negative charges in the same repeating constitutional unit or in the same monomeric unit, some applications of polyzwitterions are in water treatment, in catalysis, as biomaterials, in nanomedicine, nanotechnology and in the synthesis of metallic nanoparticles by the colloidal method, the interest in using them in this application is that thanks to the ionic groups present in their structure and the size of the polymeric chains, they can carry out the reduction of metal ions and stabilize the nanoparticles through the electro-steric effect, in addition to the fact that they can generate the anisotropic growth of nanostructures with particular morphologies thanks to the growth spaces that are generated between the polymer chains. The wide variety of applications has generated interest in the new design and synthesis of this type of material. There are few studies using zwitterionic polymers as ion exchangers, so this work presents the design and synthesis of two arsobetaine-type zwitterionic polymers, because they contain arsonic acid groups ( $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ) and secondary amines ( $-\text{NH}$ ) in their structure, which favor ionic exchange and its application in the removal of textile dyes, obtaining removal percentages of 99% with cationic dyes such as malachite green and basic violet 3, with anionic dyes a removal percentage of 50% was obtained with the dyes DO26 and NeT and 90% with the Congo red dye. *p*-arsobetaine was applied in the green synthesis of

metallic gold and silver nanoparticles, obtaining anisotropic morphologies in both synthesis. The poly(arsobetaines) were characterized by FT-IR, thermogravimetric analysis and  $^1\text{H}$  NMR. The design and synthesis of a new polybasic polyelectrolyte based on *tert*-butylamine and its application in the synthesis of gold and silver nanoparticles, obtaining anisotropic morphologies in both cases, are also presented. The polybasic polyelectrolyte was characterized by FT-IR and  $^1\text{H}$  NMR.

## Introducción

La ciencia de los materiales estudia la composición y el ordenamiento a nivel molecular de la materia, generalmente en estado sólido, y relaciona este ordenamiento con sus propiedades macroscópicas con el fin de resolver problemas existentes en el desarrollo tecnológico e industrial. La ciencia de los materiales tradicionalmente clasifica a los materiales agrupándolos en: materiales metálicos, materiales cerámicos, materiales poliméricos y materiales compuestos, aunque en décadas recientes ha sido necesario agregar grupos que comprendan el estudio de biomateriales, nanomateriales, materiales inteligentes, etc.

En este trabajo es de interés los materiales poliméricos. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés) define un polímero como una molécula de relativo alto peso molecular cuya estructura es la repetición múltiple de unidades que provienen de moléculas de bajo peso molecular (monómeros), entendiendo por relativo alto peso molecular que al remover o adicionar una o pocas unidades monoméricas sus propiedades no varían significativamente. A las unidades de bajo peso molecular que conforman a los polímeros se les conoce como monómeros. Los monómeros son especies químicas de relativamente bajo peso molecular capaces de polimerizar. Un oligómero es una molécula de peso molecular intermedio cuya estructura comprende la unión de pocas unidades monoméricas provenientes de moléculas de bajo peso molecular. Un oligómero tiene peso molecular intermedio porque sus propiedades varían significativamente con la remoción de una de las unidades constitucionales o unidades monoméricas. Los oligómeros tienen propiedades térmicas y mecánicas diferentes que el polímero formado por el mismo tipo de monómeros.

Los polímeros se sintetizan a través de un proceso en el que los monómeros se unen entre sí para formar largas cadenas, dicho proceso se llama reacción de polimerización. Los polímeros se clasifican de acuerdo a su mecanismo de polimerización: 1) en cadena, es un proceso por el cual los monómeros se adicionan uno a uno en una cadena en crecimiento, que involucra la ruptura homolítica o heterolítica de dobles enlaces carbono-carbono y 2) en pasos o etapas, los polímeros se obtienen

mediante reacciones químicas orgánicas convencionales entre monómeros con grupos funcionales reactivos entre sí, en las que intervienen generalmente más de una especie monomérica [1]. El grado de polimerización es el número de veces que se encuentra la unidad constitucional repetitiva en la molécula de polímero. El peso molecular de una cadena polimérica puede calcularse multiplicando el peso de la unidad constitucional repetitiva por el grado de polimerización y después sumar la masa de las terminaciones de la cadena. Al llevar a cabo la síntesis de moléculas de bajo peso molecular se obtienen como producto moléculas de peso molecular idéntico (monodispersas en peso molecular). Sin embargo, en el caso de la síntesis de polímeros se obtienen productos con peso molecular disperso, por lo que generalmente se reportan pesos moleculares promedio. Para calcular el peso molecular promedio existen varios métodos estadísticos, los más importantes son: peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ ), peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ) y peso molecular promedio z ( $\bar{M}_z$ ). Los valores del peso molecular promedio ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  y  $\bar{M}_z$ ) se obtienen a partir de los métodos de osmometría, dispersión de luz y sedimentación, respectivamente. Existen otros métodos para determinar el peso molecular promedio, como son la cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) y la determinación de la viscosidad intrínseca [2].

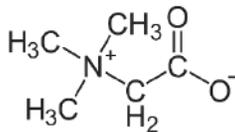
Existen dos disposiciones posibles para los polímeros en estado sólido: ordenada, que da origen a dominios cristalinos, y desordenada, que origina regiones amorfas. Ambas disposiciones pueden presentarse en una misma cadena polimérica, de tal forma que existen regiones cristalinas y regiones amorfas. Cuando los polímeros se encuentran disueltos presentan una mayor cantidad de posibilidades en cuanto a las disposiciones posibles, las cadenas poliméricas se encuentran rodeadas por moléculas de disolvente, lo que les permite cambiar de conformación continuamente. En las cadenas poliméricas en disolución, los átomos de la cadena principal y los sustituyentes de la cadena pueden adoptar distintas conformaciones que se originan mediante rotación de sus enlaces sencillos. Con el fin de caracterizar las conformaciones es necesario conocer la longitud del enlace, es decir la distancia que existe entre dos núcleos atómicos unidos por un enlace químico, el ángulo de enlace ( $\theta$ ), que es el ángulo interno formado por dos longitudes de enlace adyacentes, y el ángulo de rotación interna ( $\phi$ ), que es el ángulo

formado por dos planos que se interceptan respecto a un tercer plano normal a la intersección [3].

Existen diferentes formas de clasificar a los polímeros. La clasificación que es de interés para el presente trabajo es la que divide a los polímeros en función de las cargas dentro de su estructura, en polímeros iónicos y polímeros no iónicos. Los polímeros en los que una porción sustancial de las unidades constitucionales contiene sitios iónicos, ionizables o ambos unidos covalentemente se llaman polielectrolitos. Los grupos iónicos en los polielectrolitos son los grupos que son susceptibles de disociarse y generar cadenas poliméricas con carga (macro iones) y que pueden estar en presencia de contraiones al estar disueltos en disolventes polares. Algunos ejemplos de estos polielectrolitos son las proteínas, ácidos nucleicos, polipéptidos y sistemas sintéticos como poliestireno sulfonado o ácido poliacrílico. El estudio de estos sistemas debe su importancia a la hidrosolubilidad de los polímeros iónicos, el agua es el disolvente polar comúnmente utilizado [4]. La combinación del carácter polimérico y el comportamiento de electrolito les da a los polielectrolitos la capacidad de ser empleados para modificar la viscosidad de este tipo de polímeros, mejorar la estabilidad de coloides o inducir el proceso de aglomeración. Sin embargo, su carácter iónico genera dificultades en su obtención y caracterización. Los polielectrolitos pueden ser utilizados para impartir carga superficial a partículas neutras y así permitir que éstas se dispersen en solución acuosa y como membranas permeables selectivas [5]. Los polielectrolitos pueden clasificarse dependiendo de la naturaleza de su carga en poliácidos, polibásicos y polianfolitos. Los poliácidos deben su nombre a que en su estructura contienen grupos funcionales ácidos, comúnmente  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  y  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ . Los polibásicos contienen grupos funcionales básicos, generalmente se trata de aminas (primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias). Los polianfolitos contienen ambos tipos de grupos funcionales, ácidos y básicos, en diferentes unidades repetitivas dentro de su estructura. En los polianfolitos la distribución de las cargas bajo diferentes condiciones estructurales tiene un marcado efecto en las propiedades del material [6]. El comportamiento de los polielectrolitos depende de la naturaleza de los grupos ionizables que contiene, ya que puede contener grupos ácidos fuertes, grupos ácidos débiles, grupos básicos fuertes y/o grupos básicos

débiles. Una característica de un polielectrolito es la extensión de la cadena, y por lo tanto un gran volumen hidrodinámico en agua desionizada a bajas concentraciones. Esto se debe a las fuerzas coulómbicas entre los grupos cargados a lo largo de la cadena del polímero, lo que obliga al polímero a adoptar la conformación similar a la de una barra extendida. La adición de electrolitos de bajo peso molecular o cambios en el pH de la solución debilita las fuerzas electrostáticas repulsivas y el polímero se encoge, adoptando una conformación entrópicamente más favorecida, esto se conoce como efecto polielectrolito [5].

Un tipo especial de polianfolitos son los polímeros zwitteriónicos o polibetaínas, ambos polielectrolitos contienen un número idéntico de grupos funcionales ácidos y básicos en su estructura. Los polímeros zwitteriónicos son aquellos polielectrolitos que contienen grupos ácidos y grupos básicos dentro de la misma unidad constitucional repetitiva. Las polibetaínas, al ser un tipo específico de polímero zwitteriónico, contienen exclusivamente aminas y ácidos carboxílicos (Figura 1). Dependiendo de la naturaleza de los grupos iónicos, las polibetaínas pueden agruparse en subclases, siendo las más comúnmente sintetizadas y estudiadas las policarbobetaínas, polisulfobetainas y polifosfobetainas (consideradas como polímeros análogos a los fosfolípidos) [7]. Los polímeros zwitteriónicos son un tipo de materiales inteligentes debido a que pueden responder a estímulos externos como un campo eléctrico o al cambio de pH por mencionar algunos, estos polímeros tienen el potencial de usarse en una variedad de campos, que incluyen nanotecnología, biomateriales, nanomedicina, catálisis, sistemas de administración de fármacos, materiales de construcción y tratamiento de agua [8].



*Figura 1. Estructura de la betaína.*

Existen diferentes formas en que pueden ordenarse las cargas dentro de la estructura de los polímeros zwitteriónicos, como se muestra en la Figura 2. Es necesario

diseñar la vía de síntesis de los polímeros zwitteriónicos dependiendo del tipo de arquitectura que se desee obtener. La estructura más común en polímeros zwitteriónicos es la que se muestra en la Figura 2 con la letra C. Considerando las rutas de síntesis química de polímeros zwitteriónicos, la implementación de la región zwitteriónica en cadenas pendientes (configuraciones A-E) es más viable que sobre la cadena principal (configuraciones F-K).

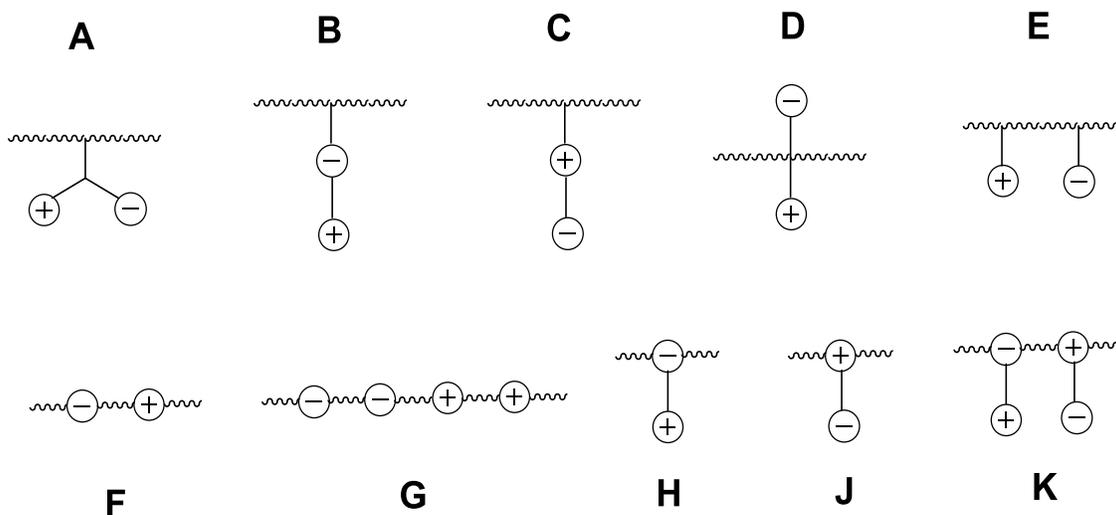


Figura 2. Estructuras posibles de los polielectrolitos zwitteriónicos en función de la posición de las cargas.

Los polímeros zwitteriónicos se pueden sintetizar mediante una variedad de mecanismos, que incluyen polimerización por crecimiento escalonado, polimerización en cadena, polimerización por radicales de desactivación reversible (RDRP) y polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) [8].

El tipo de polimerización que será útil en el presente trabajo es la polimerización vía radicales libres. La polimerización vía radicales libres es una polimerización en cadena en la cual los transportadores de la cadena cinética son radicales libres; usualmente, la cadena en crecimiento tiene un grupo terminal con un electrón desapareado.

El intercambio iónico es un proceso que caracteriza a los polielectrolitos porque es un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una disolución de electrolitos y un complejo. En la mayoría de los casos este proceso se ha utilizado en la purificación,

separación, y descontaminación de disoluciones que contienen dichos iones, empleando para ello sólidos poliméricos o minerales dentro de dispositivos llamados intercambiadores de iones.

En el presente trabajo se reporta el diseño de polímeros tipo zwitterion a través de reacciones orgánicas convencionales. Los polizwitteriones fueron aplicados en procesos de intercambio iónico que involucren la remoción de contaminantes en el agua como lo son los iones metálicos y colorantes textiles. Éste estudio se realizó a través del proceso de adsorción. Finalmente, por su capacidad de intercambio iónico también se utilizaron en la síntesis coloidal de nanoestructuras como agentes reductores de iones de  $\text{Au}^{+3}$  y  $\text{Ag}^{+1}$  y agentes estabilizadores de nanoestructuras de Au y Ag.

### **Justificación**

La remediación del agua residual en la actualidad es un tema de interés a nivel mundial debido a los grandes volúmenes de aguas residuales desechadas hacia cuerpos de agua. El estudio del diseño, síntesis y análisis de polímeros iónicos para su aplicación en el proceso de intercambio iónico, enfocado a la remoción de contaminantes es una línea activa en la química de polímeros. En la actualidad se utilizan polielectrolitos de tipo poliácido, polibásico y polianfolitos en la purificación de agua. Los zwitteriones de tipo arsobetaina debido a la presencia de aminas secundarias (-NH) y grupos ácido arsónico ( $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ) son útiles en procesos de intercambio iónico para remover contaminantes en efluentes provenientes de la industria, que permitan la mejora de la calidad del agua.

### **Planteamiento del problema**

El abasto de agua es un asunto que ha alcanzado un punto crítico a nivel mundial. Además, el agua freática se está extrayendo a una velocidad mayor que la que tienen los mantos acuíferos de reabastecerse. El desarrollo de tecnologías de tratamiento de agua proveniente de efluentes industriales es una gran problemática. El proceso de intercambio iónico es ampliamente utilizado en tratamiento de aguas debido a su bajo costo y a su facilidad de operación, se aprovecha el carácter iónico de los contaminantes

y la alta capacidad de adsorción de los intercambiadores iónicos. En la actualidad, la mayoría de los materiales utilizados como intercambiadores iónicos son materiales poliméricos. Los polielectrolitos zwitteriónicos son utilizados en procesos de intercambio iónico debido a que poseen grupos iónicos ácidos y básicos en la misma unidad repetitiva y son susceptibles de presentar quimisorción selectiva hacia aniones y cationes dependiendo del pH de la solución y de la concentración de contraiones. Es por ello que el diseño y síntesis de polielectrolitos de tipo zwitteriónico sigue siendo una línea activa en la química de polímeros y en la química ambiental.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Obtener polímeros de tipo zwitteriónico y polibásicos para evaluar su comportamiento como adsorbentes en el proceso de intercambio iónico para la remoción de contaminantes y en la reducción y estabilización durante la síntesis de nanoestructuras.

### **Objetivos específicos**

- Diseñar polielectrolitos de tipo zwitteriónico y polibásico.
- Sintetizar polímeros zwitteriónicos de tipo arsobetaína y polibásicos.
- Caracterizar los monómeros y polímeros sintetizados mediante técnicas espectroscópicas y análisis térmico.
- Realizar el proceso de adsorción de colorantes con las poliarsobetaínas.
- Sintetizar nanoestructuras por el método coloidal utilizando los polizwitteriones y el polielectrolito polibásico.

## **Hipótesis**

Los polielectrolitos propuestos en este trabajo contienen en su estructura aminas secundarias y grupos ácido arsónico. Por lo tanto, los polielectrolitos son del tipo polizwitteriónico, específicamente arsobetaínas. Por su naturaleza química los polizwitteriones serán aplicados en procesos de intercambio iónico que involucren la

eliminación de contaminantes en el agua como los iones metálicos y colorantes textiles. Esta aplicación se llevará a cabo por el proceso de adsorción. Finalmente, por los grupos funcionales antes mencionados en la estructura de los polizwitteriones podrían ser utilizados en la reducción y estabilización de nanopartículas metálicas.

## **CAPÍTULO 1. Síntesis de polielectrolitos; polizwitteriones y polibásicos**

### **1.1 Marco teórico**

#### **1.1.1 Adsorción**

Muchos procesos han sido utilizados para la concentración de colorantes y iones metálicos, uno de estos procesos es la adsorción. La adsorción es un fenómeno de superficie que consiste en la acumulación de átomos, iones o moléculas en una determinada superficie y tiene como resultado la formación de una película sobre dicha superficie. Existen dos tipos de adsorción dependiendo de si la acumulación se debe a fuerzas atractivas físicas (Fisisorción) o a fuerzas análogas al enlace químico (Quimisorción). La quimisorción puede darse debido a atracciones coulómbicas, coordinadas o covalentes. Las principales características de la quimisorción son las siguientes: es de naturaleza específica, es decir, involucra sitios activos, tiene como resultado la formación de monocapa y el adsorbato puede perder su identidad.

#### **1.1.2 Intercambio iónico**

El intercambio iónico es un proceso de separación que ocurre espontánea y reversiblemente entre un sólido y una solución electrolítica al entrar en contacto. El intercambio iónico puede llevarse a cabo durante el proceso de quimisorción si existen grupos iónicos o ionizables en el adsorbente y los contaminantes son especies iónicas. El intercambio iónico se lleva a cabo cuando la adsorción de una o varias especies iónicas se da simultáneamente a la desorción de una cantidad equivalente de una o más especies iónicas diferentes [8].

#### **1.1.3 Intercambiadores iónicos utilizados actualmente**

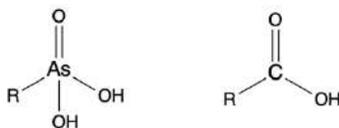
En la actualidad, muchos de los materiales que actúan como intercambiadores iónicos son resinas orgánicas sintéticas. La resina es una red entrecruzada de cadenas hidrocarbonadas que contiene sitios iónicos. El grado de entrecruzamiento determina la solubilidad, la resistencia a la degradación mecánica, dureza y porosidad de las resinas de intercambio iónico. Las ventajas de los intercambiadores iónicos orgánicos son su alta

capacidad de adsorción, versatilidad y bajo costo comparados con compuestos inorgánicos sintéticos [9]. Sin embargo, también existen desventajas. Específicamente, la limitada estabilidad a la temperatura y a la radiación, establecen límites al uso de resinas sintéticas de intercambio iónico. Con respecto a la estabilidad térmica, las resinas de intercambio iónico pueden resistir una temperatura máxima de 150 °C, mientras que el límite para las resinas de intercambio aniónico es de 70°C [10]. Por medio de la modificación química de polímeros, pueden obtenerse sitios iónicos en los polímeros. Las propiedades de los polielectrolitos (solubilidad, conductividad eléctrica, viscosidad en solución, etc.), están determinadas por el tipo de grupo iónico, el contraión y la estructura de las unidades repetitivas [11].

Algunos de los grupos funcionales que son comunes en las resinas de intercambio iónico se muestran en la Tabla 1 [12]. En la primera columna de la tabla se muestra información del carácter iónico de cada resina. En la Figura 3 se muestra la estructura desarrollada del grupo ácido arsónico y el grupo ácido carboxílico.

*Tabla 1. Grupos funcionales presentes en resinas de intercambio iónico.*

<b>Tipo</b>	<b>Grupo Funcional</b>
Ácido fuerte (intercambiador catiónico)	-SO <sub>3</sub> H
Ácido débil (intercambiador catiónico)	-COOH
Otros ácidos (intercambiador catiónico)	-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , -HPO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , -AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , -SeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Base fuerte (intercambiador aniónico)	-[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , -[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH] <sup>+</sup>
Base débil (intercambiador aniónico)	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , [R <sub>1</sub> -NH <sub>2</sub> -R <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>



*Figura 3. Grupos ácido arsónico y carboxílico.*

## 1.2 Antecedentes

### 1.2.1 Condiciones de frontera de los polizwitteriones

En los polielectrolitos zwitteriónicos existe una alta selectividad en cuanto a los bloques que constituyen la cadena polimérica debido a las siguientes razones. Inicialmente las condiciones de frontera que deben ser respetadas: la fracción zwitteriónica tiene que ser estable bajo condiciones ambientales, y preferentemente hasta 100°C, la región zwitteriónica necesita contener un grupo funcional adicional, el cual le permita su unión covalente con la cadena polimérica, los grupos aniónico y catiónico deben preferentemente ser estables ante el equilibrio protonación/desprotonación, es decir, cationes y aniones estables en un rango de pH entre 2 y 12. Los grupos iónicos deben ser suficientemente inertes durante su almacenamiento y uso, esto implica la estabilidad de los grupos zwitteriónicos ante hidrólisis, ataques nucleofílicos y electrofílicos [5].

### 1.2.2 Grupos zwitteriónicos que han sido incorporados a cadenas poliméricas

Los grupos zwitteriónicos que han sido incorporados a cadenas poliméricas y cumplen con las condiciones de frontera enunciadas anteriormente se muestran en la Figura 4. Dichos grupos son: amoniofosfatos (fosfobetaínas I o análogos a la lecitina XIV), amoniofosfonatos (fosfobetaínas) II, IV y XV, amoniofosfinatos (fosfinobetaínas) III, amoniosulfonatos (sulfobetaínas) V y XVI, amoniosulfatos VI y XVII, amoniocarboxilatos (carbo o carboxibetaínas) VII y XVIII, amoniosulfonamidas VIII, amoniosulfonimidias IX, guanidiniocarboxilatos (análogos a la aspargina) X, piridiniocarboxilatos XI, amonioalcoxidicianoetenolatos XII, amonioboronatos XIII, sulfoniocarboxilatos XIX, fosfoniosulfonatos XX, fosfoniocarboxilatos XXI, colorantes escuaraina XXII, betaínas oxipiridina XXIII y XXIV [5].

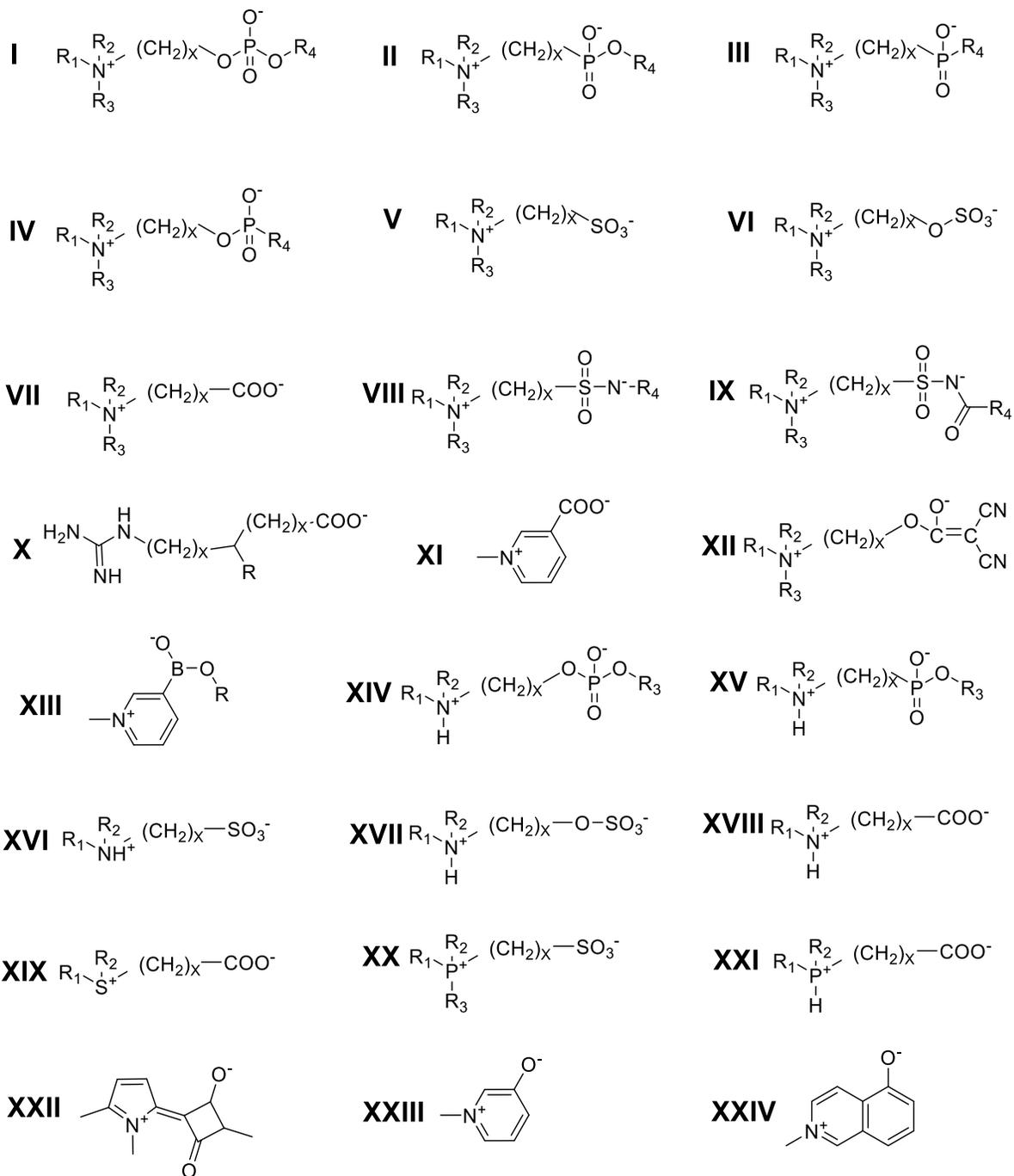


Figura 4. Grupos zwitteriónicos que han sido incorporados a cadenas poliméricas.

Un tipo específico de polímeros zwitteriónicos son las polibetaínas, en las que la región zwitteriónica contiene obligatoriamente un grupo básico de tipo amina terciaria y un grupo ácido de tipo carboxílico (estructura de la betaína o trimetilglicina). Los grupos iónicos también pueden ser tipo ácido fosfónico (fosfobetaína), ácido sulfónico (sulfobetaína), ácido arsónico (arsobetaína), etc.

En simulaciones utilizando Dinámica Molecular se ha comprobado que las regiones zwitteriónicas de una cadena polimérica presentan diferente comportamiento respecto a hidratación y resistencia a la adsorción de proteínas con respecto al tipo de grupo ácido y a su carácter de ácido débil o ácido fuerte [13].

Los polielectrolitos de tipo ácido, básico o anfótero han sido utilizados para la purificación de agua residual. Existen muchas industrias que utilizan grandes volúmenes de agua en sus procesos, dos de ellas son la industria textil y la industria minera. La contaminación del agua debida a actividades industriales es un problema severo. En la industria textil el proceso de teñido es el proceso industrial más agresivo contra el medio ambiente. La eficiencia típica de fijación de los colorantes sobre las fibras está en el rango de 50% a 80%, es decir del 20% al 50% de los colorantes son descargados al ambiente [14]. Anualmente se vierten  $10^6$  m<sup>3</sup> de aguas residuales hacia efluentes o cuerpos de agua [15]. Un hecho que agudiza el problema es la alta estabilidad química y fotolítica que los colorantes, por ejemplo, el caso del Azul Reactivo 19 el tiempo de vida alcanza los 46 años [16]. Los colorantes son sustancias que cuando se aplican sobre un sustrato le proveen color mediante un proceso que altera, al menos temporalmente, la estructura de las sustancias coloreadas. La estructura general de un colorante consta de un cromóforo y un auxocromo. Un cromóforo es un conjunto de átomos que en su estructura tiene electrones capaces de absorber energía y excitarse, a diferentes longitudes de onda. Los grupos funcionales con configuración de dobles enlaces conjugados (que se alternan) tienen electrones deslocalizados que son susceptibles de absorber radiación en la región visible del espectro electromagnético [17]. Entre los grupos funcionales que son cromóforos se encuentran los grupos azo, antraquinona, metino, nitro, aril-metano y carbonilo, entre otros. Un auxocromo es un átomo o grupo funcional que al añadirse a un cromóforo causa un incremento en la intensidad de la absorción en una de las bandas del cromóforo, generalmente en la de más baja frecuencia. Los auxocromos comunes son los grupos amino, carboxílico, sulfonato e hidroxilo. Actualmente, la industria textil utiliza alrededor de 10,000 diferentes colorantes en los procesos de tinción. Del 60% al 70% de los colorantes contienen al grupo funcional azo [18]. El segundo grupo funcional en importancia en cuanto a conformación de colorantes es el de las antraquinonas. Los

colorantes basados en antraquinonas son resistentes a la degradación debido a la alta estabilidad química que les brinda su estructura de anillos aromáticos fusionados [19]. Los tratamientos convencionales de efluentes textiles en condiciones aerobias no degradan dichos compuestos orgánicos. Por lo anteriormente citado generar nuevos materiales poliméricos de tipo zwitteriónico sigue siendo una línea activa y de interés en la química de polímeros.

### **1.2.3 Polielectrolitos utilizados como adsorbentes**

Se han publicado muchos estudios sobre la síntesis y caracterización de polielectrolitos con grupos aniónicos, catiónicos o ambos unidos covalentemente. Estos incluyen estudios experimentales de mecanismos y condiciones de reacción, propiedades fisicoquímicas y diseño de la estructura química. El diseño de la estructura química de los polielectrolitos incluye la selección apropiada del tipo de grupo iónico en la estructura del polímero. Los polielectrolitos catiónicos generalmente tienen en sus estructuras grupos básicos tales como amino, fosfonio, sulfonio, boronio, imidazolio o piridinio [13]. Mientras que los polielectrolitos aniónicos tienen grupos ácidos como carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, fosfonatos y arseniatos [22].

Se ha reportado el uso de polielectrolitos como adsorbentes en el proceso de quimisorción por intercambio iónico, las tasas de remoción son de hasta 99.9% como se muestra en la Tabla 2 [20]

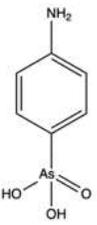
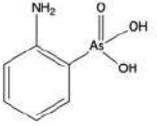
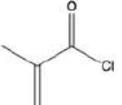
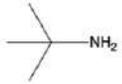
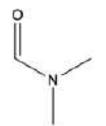
Tabla 2. Tasas de remoción de colorantes empleando polielectrolitos como adsorbentes.

Colorante	Tasa de porcentaje de remoción (%)	Polímero	Referencia
BB9 BV3 BB3 AB74	99.8 - 99.9 99.9 98.9 - 99.9 51.6 - 66.4	Poly(VPA-co-TEGDMA)	[20]
BB9 BR18 DG1 DT86	87.8 - 90.5 86.3 - 90.6 99.4 99.9	Polianfolitos derivados del quitosano	[21]
BB9 BV3 BR18 BB3 BY3 BB159-3 BY28	98 - 99.7 97.3 - 99.3 96.1 - 99.6 89.6 - 99.5 91.7 - 98.1 79.4 - 99.5 85.4 - 98.8	Polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico	[22]

### 1.3 Desarrollo experimental

Las características de los reactivos utilizados para las reacciones descritas en el presente trabajo se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos y disolventes.

Nombre	Estructura	Peso molecular (g/mol)	Temperatura de fusión (°C)
ácido <i>p</i> -aminofenil arsónico		217.05	>=300
ácido <i>o</i> -aminofenil arsónico		217.05	>=300
2-bromoetanol		124.96	Sin datos disponibles.
Hidroquinona		110.11	172 - 175
Cloruro de metacrililoilo		104.53	Sin datos disponibles.
Diclorometano		84.93	-95
Piridina		79.10	-42
<i>t</i> -butilamina		73.13	-67
N,N-Dimetilformamida		73.09	-61
Etanol		46.07	-114.1

El diseño de los polizwitteriones se llevó a cabo tomando en cuenta la presencia de grupos ácidos y básicos en la estructura de una molécula, estos grupos iónicos son

los que dan la propiedad de intercambiador iónico propiedad de interés para la aplicación específica del presente trabajo.

### 1.3.1 Síntesis del monómero 2-bromoetil metacrilato

En un matraz balón de 100 mL provisto de un agitador magnético, se colocaron 2 mL (1 eq) de bromo etanol y 20 mL de cloruro de metileno seco como disolvente. El sistema se cerró con una septa y se colocó en un baño de hielo. Una vez estabilizada la temperatura del sistema se adicionaron de manera simultánea 3.2 mL (1.2 eq) de cloruro de metacrilato y 2.8 mL (1.2 eq) de piridina, con ayuda de una jeringa. Posterior a la adición, la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 26 horas. Al término de la reacción se adicionaron 10 mL de cloruro de metileno y se realizaron 3 extracciones con agua destilada, la fase acuosa fue desechada. La fase orgánica se evaporó obteniendo la mezcla del crudo de reacción. Para purificar el producto se utilizó una columna con fase estacionaria de silica y fase móvil dicloro metano obteniendo un rendimiento de reacción del 88.96% (Figura 5). **RMN-<sup>1</sup>H**: (400MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 6.17 (s, 1H, H<sub>1gem</sub>), 5.62 (s, 1H, H<sub>1'gem</sub>), 4.46 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 3.56 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 1.97 (s, 3H, H<sub>6</sub>) Figura 13. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 2970 (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2935 (ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>), 1720 (νC=O), 1630 (νC=C), 1450 (δ-CH<sub>2</sub>-), 1150 (ν<sub>as</sub>O-C), 510 (νC-Br) Figura 12.

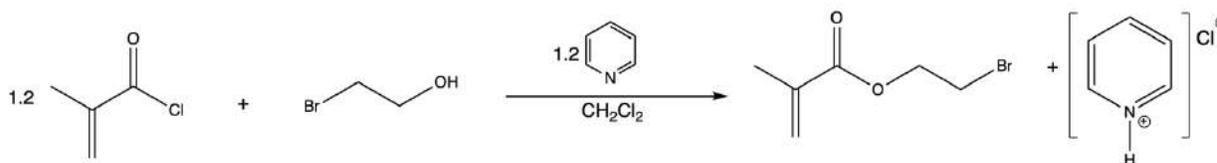


Figura 5. Esquema de reacción de la síntesis del monómero 2-bromoetil metacrilato.

### 1.3.2 Síntesis del poli(2-bromoetil metacrilato)

La reacción de polimerización del monómero 2-bromoetil metacrilato se llevó a cabo utilizando la técnica de polimerización en masa vía radicales libres. En un matraz balón se adiciono 0.5 g del monómero 2-bromoetil metacrilato y 3% en peso de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) respecto al monómero, la mezcla de reacción se burbujeo

con Argón durante 20 minutos. Posteriormente el sistema se cerró y la reacción se mantuvo a 70°C por 48 horas obteniendo el poli(2-bromoetil metacrilato) (Figura 6). **RMN-<sup>1</sup>H**: (400MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 4.7-3.3 (m, 4H, CH<sub>2</sub> alifáticos), 2.5-0.5 (m, 5H, CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> esqueleto de la cadena polimérica) Figura 15. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 2970 (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2935 (ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>), 1720 (νC=O), 1450 (δ-CH<sub>2</sub>-), 1140 (ν<sub>as</sub>O-C), 585 (νC-Br) Figura 14.

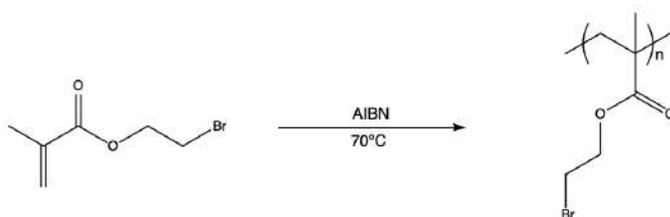


Figura 6. Esquema de reacción de polimerización en masa vía radicales libres del monómero 2-bromoetil metacrilato.

### 1.3.3 Síntesis del polizwitterion *p*-arsobetaina

La síntesis del polizwitterion *p*-arsobetaina se llevó a cabo mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato) mediante la reacción de tipo S<sub>N</sub>2. Esta reacción se llevó a cabo en un matraz balón de una boca provisto con un refrigerante y un agitador magnético. En el matraz se colocó 1g de poli(2-bromoetil metacrilato) y 0.5g de ácido *p*-aminofenil arsónico (2:1 en peso) usando DMF como disolvente a 130°C por 24 horas. Terminado el tiempo de reacción se observó un precipitado en el matraz. Para aislar el polímero modificado del medio de reacción se evaporó la DMF usando una bomba de ultra alto vacío para facilitar la evaporación de la DMF. El polímero modificado se colocó en una placa de teflón y se secó en una estufa a 75°C con vacío por 24 horas para eliminar la DMF ocluida, obteniendo así el polizwitterion *p*-arsobetaina (Figura 7). **RMN-<sup>1</sup>H**: (400MHz DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm); 8.0-6.4 (m, 4H, H<sub>aromáticos</sub>), 5.5-0.1 (m, 36H, H<sub>alifáticos</sub> y H del esqueleto de la cadena polimérica) Figura 17. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 3380 (νN-H), 2980 (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2950 (ν<sub>as</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1720 (νC=O), 1580 (νN-H), 1480 (δ-CH<sub>2</sub>), 1160 (νC-O), 1080 (νAs=O), 1025 (νC-N), 824 (νAs-O), 740 (νAs=O) Figura 16.

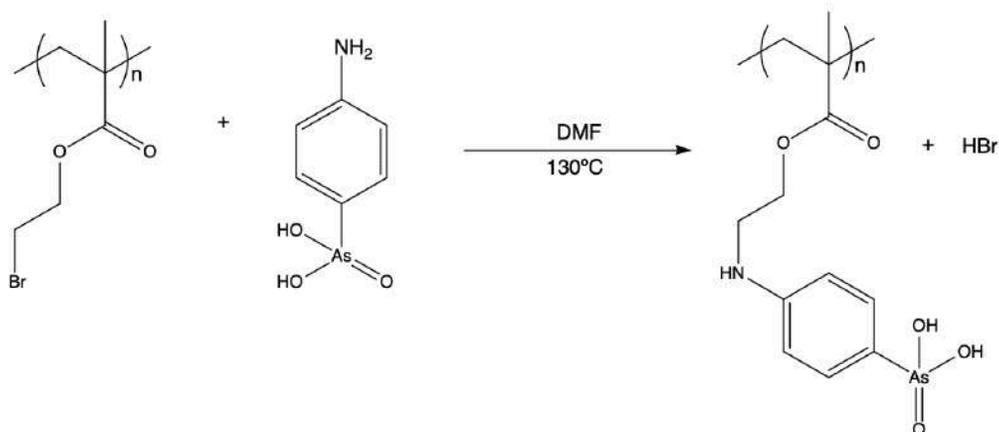


Figura 7. Esquema de reacción para obtener el polizwitterion p-arsobetaina.

### 1.3.4 Síntesis del polizwitterion o-arsobetaina

La síntesis del polizwitterion o-arsobetaina se llevó a cabo mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato) mediante una reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Esta reacción se llevó a cabo en un matraz balón de una boca provisto con un refrigerante y un agitador magnético. En el matraz se colocó 1g de poli(2-bromoetil metacrilato) y 1g de ácido o-aminofenil arsónico (1:1 en peso) usando DMF como disolvente a  $130^\circ\text{C}$  por 24 horas. Para aislar el polímero modificado del medio de reacción se evaporó la DMF usando una bomba de ultra alto vacío para facilitar la evaporación de la DMF. El polímero modificado se colocó en un vaso de precipitado y se secó en una estufa a  $75^\circ\text{C}$  con vacío por 24 horas para eliminar los disolventes, obteniendo así el polizwitterion o-arsobetaina (Figura 8). **FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3350 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2980 ( $\nu_{\text{asCH}_3}$ ), 2950 ( $\nu_{\text{as-CH}_2-}$ ), 1720 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1590 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 1150 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 1080 ( $\nu_{\text{As=O}}$ ), 1025 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 885 ( $\nu_{\text{As-O}}$ ), 745 ( $\nu_{\text{As=O}}$ ) Figura 18.

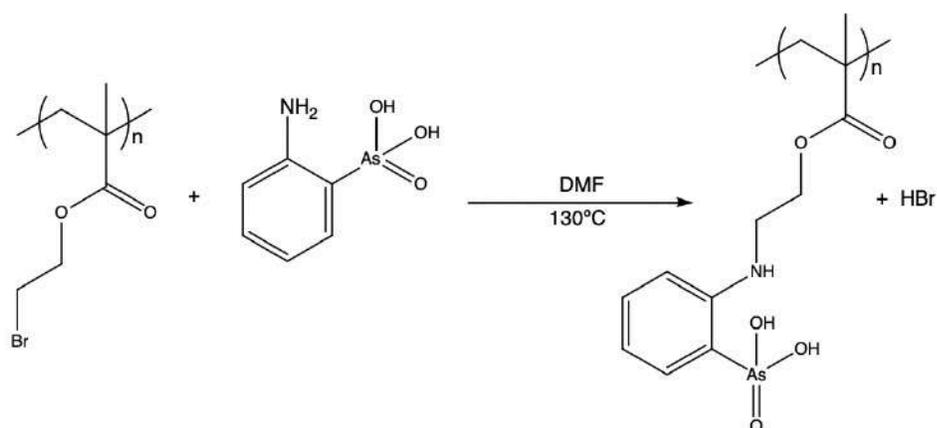


Figura 8. Esquema de reacción para obtener el polizwitterion o-arsobetaina.

### 1.3.5 Síntesis de monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida

En un matraz balón de 100 mL provisto con un agitador magnético se colocaron 20 mL de cloruro de metileno seco como disolvente, el sistema se cerró con una septa y se colocó en un baño de hielo. En el sistema se adicionó de manera simultánea y homogénea 3.2 mL (1 eq) de cloruro de metacrililoilo y 5.4 mL (1.5 eq) de *t*-butilamina. Posteriormente, la reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación constante durante 3 horas. Posterior a las 3 horas se adicionó 5 mg de hidroquinona y se mantuvo a  $55^\circ C$  durante 24 horas con agitación constante. Al término de la reacción se adicionaron 10 mL de cloruro de metileno y se realizaron 3 extracciones con agua destilada, la fase acuosa fue desechada. Posteriormente se evaporó el disolvente de la fase orgánica obteniendo la mezcla del crudo de reacción. Para purificar el producto se utilizó una columna con fase estacionaria de silica y fase móvil diclorometano obteniendo un rendimiento de reacción del 44% (Figura 9). **RMN- $^1H$** : (400MHz  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm); 5.63 (s, 1H, -NH), 5.58 (s, 1H,  $H'_{gem}$ ), 5.25 (s, 1H,  $H_{gem}$ ), 1.92 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.35 (s, 9H, 3( $CH_3$ )) Figura 20. **FT-IR**: ( $cm^{-1}$ ); 3350 ( $\nu_{N-H}$ ), 3080 ( $\nu_{asC-H_2}$ ), 2970 ( $\nu_{asCH_3}$ ), 1660 ( $\nu_{C=O}$ ), 1620 ( $\nu_{C=C}$ ), 1520 ( $\delta_{N-H}$ ), 1255-1210 ( $\nu_{C-(CH_3)_3}$ ), 900 ( $\delta_{N-H}$ ) Figura 19.

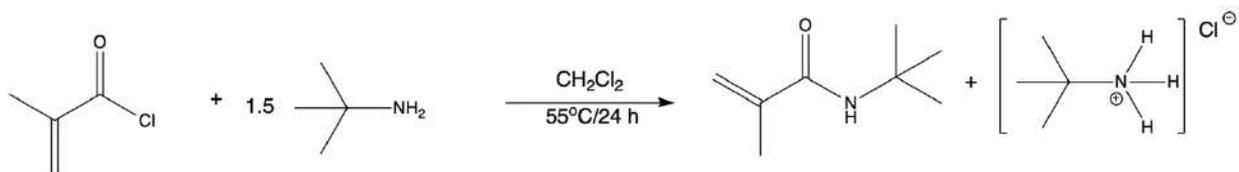


Figura 9. Esquema de reacción de la síntesis del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida.

### 1.3.6 Síntesis del poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida)

La reacción de polimerización del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida se llevó a cabo utilizando la técnica de polimerización en solución vía radicales libres. En un matraz provisto de un agitador magnético se adicionaron 20 mL de etanol, 0.5 g del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida y 3% en peso de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) con respecto al monómero. La mezcla de reacción fue burbujeada con Argón durante 20 minutos. Posteriormente se cerró el sistema y la reacción se mantuvo a 70 °C por 48 horas obteniendo el poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida) (Figura 10). **RMN-<sup>1</sup>H**: (400MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 5.5 (s, 1H, -NH), 2.1-0.8 (m, 14H, CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>) Figura 22. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 3460 (νN-H), 2970 (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2920 (ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>), 1640 (νC=O), 1505 (δN-H), 1225 (νC-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) Figura 21.

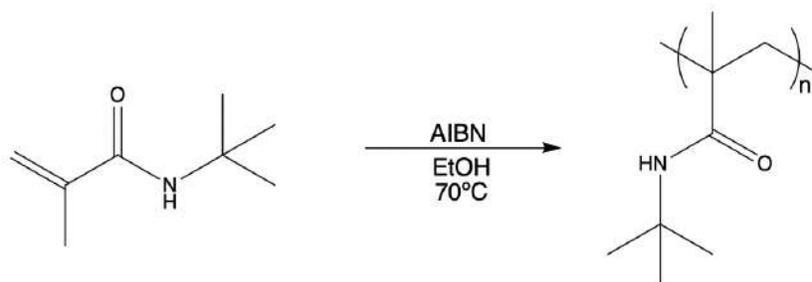


Figura 10. Esquema de reacción de polimerización en solución vía radicales libres del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida.

### 1.3.7 Síntesis del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato)

La síntesis del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) se llevó a cabo mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato) realizando una reacción de tipo S<sub>N</sub>2, Figura 11. En un matraz balón de dos bocas provisto de un refrigerante se colocaron 0.5 g de poli(2-bromoetil metacrilato) y 5 mL de DMF como disolvente. La mezcla se mantuvo a una temperatura de 70 °C hasta que el poli(2-bromoetil metacrilato) se solubilizó por completo. Posteriormente se adicionaron 0.29 mL de *t*-butilamina. El medio de reacción se mantuvo con temperatura y agitación constante por 24 h. Una vez terminado el tiempo de reacción, se evaporó la mayor cantidad posible de DMF con una bomba de ultra alto vacío. Posteriormente, el polímero modificado se precipitó en dicloro metano. Finalmente, el polímero se secó a vacío en una estufa a 50 °C. **RMN-<sup>1</sup>H:** (400MHz DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm); 8.0-7.6 (m, 1H, -NH), 4.7-2.9 . (m, 6H, CH<sub>2</sub> alifáticos), 2.5-0.3 (m, 12H, CH<sub>3</sub> alifáticos) Figura 24. **FT-IR:** (cm<sup>-1</sup>); 3400 (νN-H), 2970 (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2935 (ν<sub>as</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1720 (νC=O), 1450 (δ-CH<sub>2</sub>-), 1380 (δCH<sub>3</sub>), 1140 (ν<sub>as</sub>O-C), 1020 (νC-N), 650 (δN-H) Figura 23.

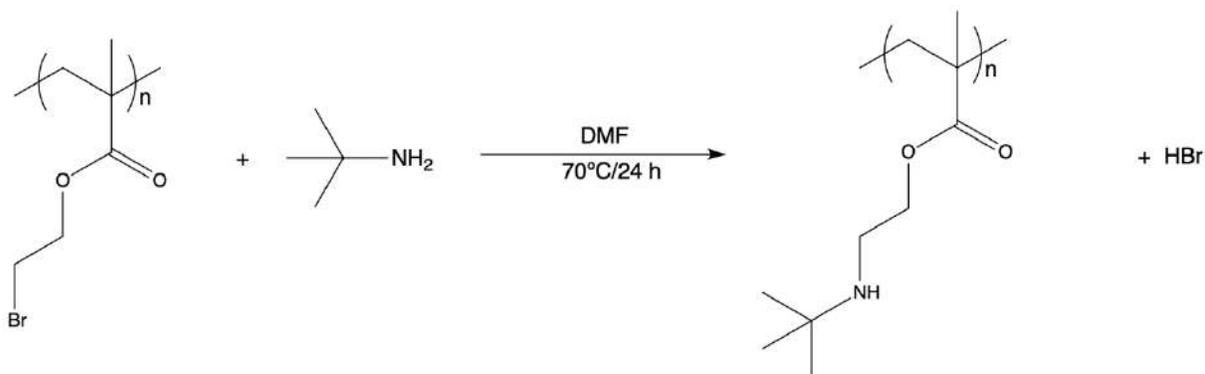


Figura 11. Esquema de reacción de la síntesis del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

## 1.4 Resultados y discusión

### Caracterización del monómero 2-bromoetil metacrilato

#### 1.4.1 FT-IR del monómero 2-bromoetil metacrilato

De acuerdo con la sección experimental, el monómero 2-bromoetil metacrilato fue sintetizado mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre el 2-bromo etanol y el cloruro de metacrililo. Por lo tanto, la principal evidencia por FT-IR (Figura 12) de la obtención del monómero 2-bromoetil metacrilato son las bandas de absorción debido al grupo funcional éster, la banda en  $1720\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración  $\nu\text{C=O}$  y la banda en  $1150\text{ cm}^{-1}$  se asignó a la vibración  $\nu\text{C-O}$  del grupo éster. La banda de absorción en  $1630\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C=C}$  del alqueno, la cual es característica en los monómeros metacrílicos y que también constituye una evidencia importante de la obtención del 2-bromoetil metacrilato. El espectro también muestra una banda de absorción en  $510\text{ cm}^{-1}$  que fue atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C-Br}$  y, finalmente las bandas de absorción en  $2970\text{ cm}^{-1}$  y  $2935\text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo de vibración  $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$  del metilo del grupo metacrilato y metilenos de la cadena alquílica, respectivamente.

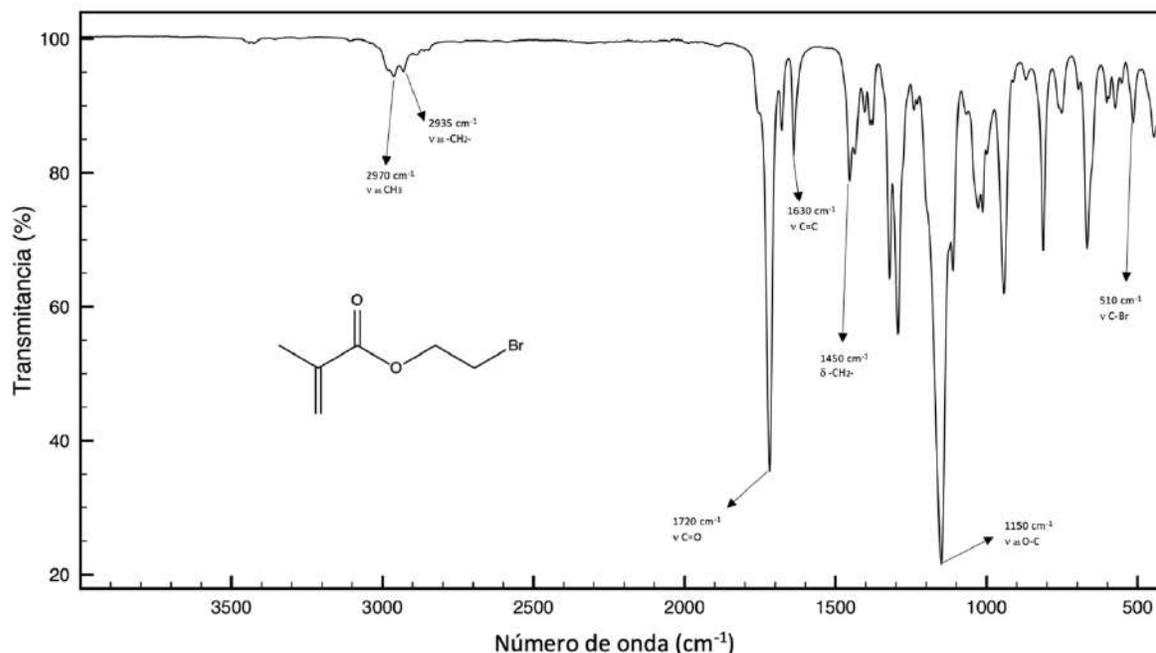


Figura 12. Espectro de FT-IR del monómero 2-bromoetil metacrilato.

### 1.4.2 RMN-<sup>1</sup>H del monómero 2-bromoetil metacrilato

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H del monómero 2-bromoetil metacrilato se muestra en la Figura 13. El espectro muestra 5 señales que integran para un total de 9 protones y que corresponden a los diferentes tipos de protones en la estructura del monómero. Las principales evidencias de la obtención de este monómero son la señal simple en 6.17 ppm que fue atribuida al protón geminal en posición *E* con respecto al metilo (H6) y la señal simple en 5.62 ppm que fue atribuida al protón geminal en posición *Z* con respecto al metilo (H6) cada señal integra para un protón. La señal en 4.46 ppm fue atribuida a los 2 protones alfa al grupo éster (H4). La señal 3.56 ppm corresponde a los 2 protones beta al grupo éster (H5). Por último, la señal en 1.97 ppm integra para los 3 protones del metilo del grupo metacrilato (H6).

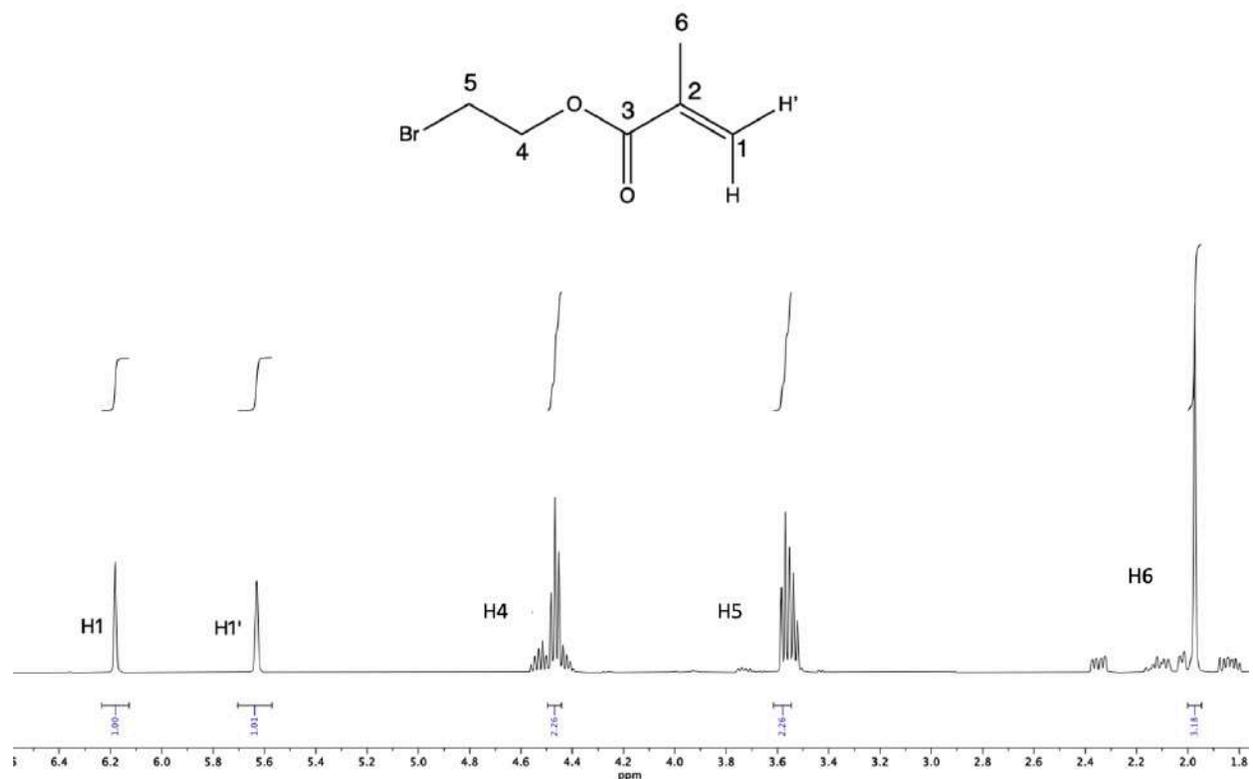


Figura 13. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del monómero 2-bromoetil metacrilato a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub>.

## Caracterización del poli(2-bromoetil metacrilato)

### 1.4.3 FT-IR del poli(2-bromoetil metacrilato)

Una vez polimerizado el monómero 2-bromoetil metacrilato usando la técnica de polimerización en masa vía radicales libres éste se caracterizó mediante FT-IR (Figura 14). Una de las evidencias de la obtención del poli(2-bromoetil metacrilato) es la ausencia de la banda de absorción debida al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  por la ruptura homolítica del doble enlace carbono-carbono durante la reacción de polimerización vía radicales libres, esta banda se encuentra en  $1630\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del monómero, la cual constituye la principal evidencia de la obtención del poli(2-bromoetil metacrilato). La banda de absorción en  $1720\text{ cm}^{-1}$  debida al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  del grupo éster se conserva. La banda de absorción en  $1140\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida al modo de vibración  $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{O}$  del grupo éster. Se conserva la banda de absorción en  $585\text{ cm}^{-1}$  que es propia del modo de vibración  $\nu\text{C}-\text{Br}$ . La banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  pertenece al modo de vibración  $\delta\text{CH}_2$  de la cadena alquílica y por último las bandas en  $2970\text{ cm}^{-1}$  y  $2935\text{ cm}^{-1}$  que son atribuidas al modo de vibración  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  y  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  respectivamente.

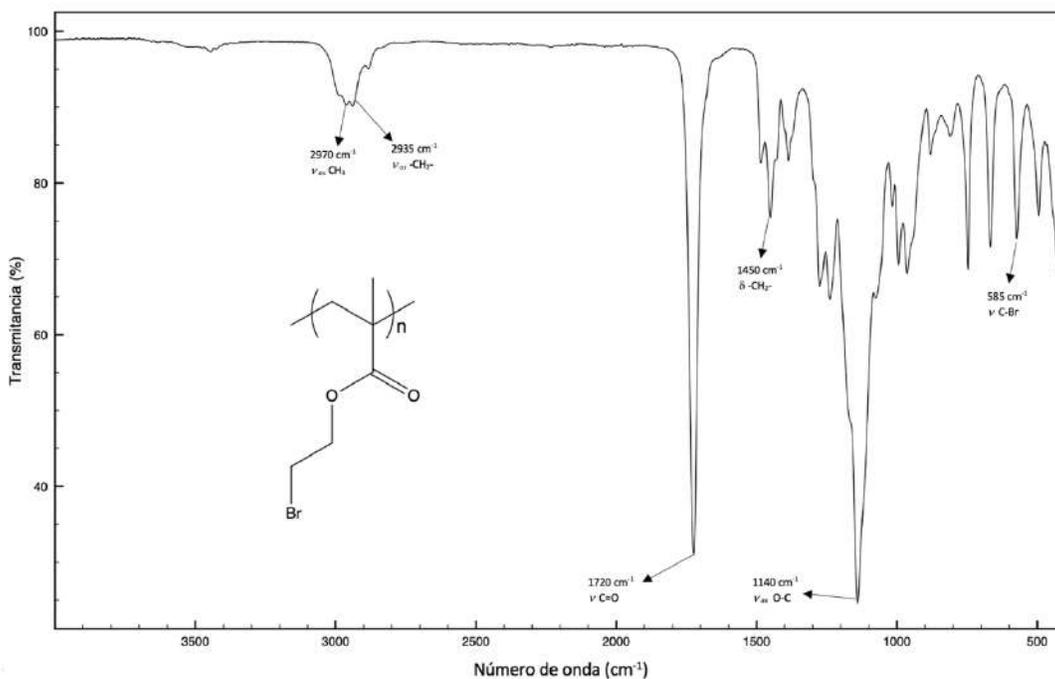


Figura 14. Espectro de FT-IR del poli(2-bromoetil metacrilato).

#### 1.4.4 RMN-<sup>1</sup>H del poli(2-bromoetil metacrilato)

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del poli(2-bromoetil metacrilato) se muestra en la Figura 15. El espectro debido a las señales anchas se integró en dos partes, las señales en el rango de 4.7 ppm a 3.3 ppm integran para 4 protones, los cuales son atribuidos a los protones de los metilenos unidos alfa y beta al grupo éster de la cadena alquílica. Las señales en el rango de 2.5 ppm a 0.5 ppm integran para 5 protones los cuales son atribuidos al metilo del grupo metacrilato y a los protones del esqueleto de la cadena polimérica. Es importante denotar que el número de protones en el espectro del polímero es el mismo que en el espectro del monómero porque es un monómero metacrílico y su polimerización se lleva a cabo vía radicales libres por lo tanto no hay pérdida de átomos o moléculas y por lo tanto la unidad constitucional repetitiva conserva la misma cantidad de átomos que el monómero.

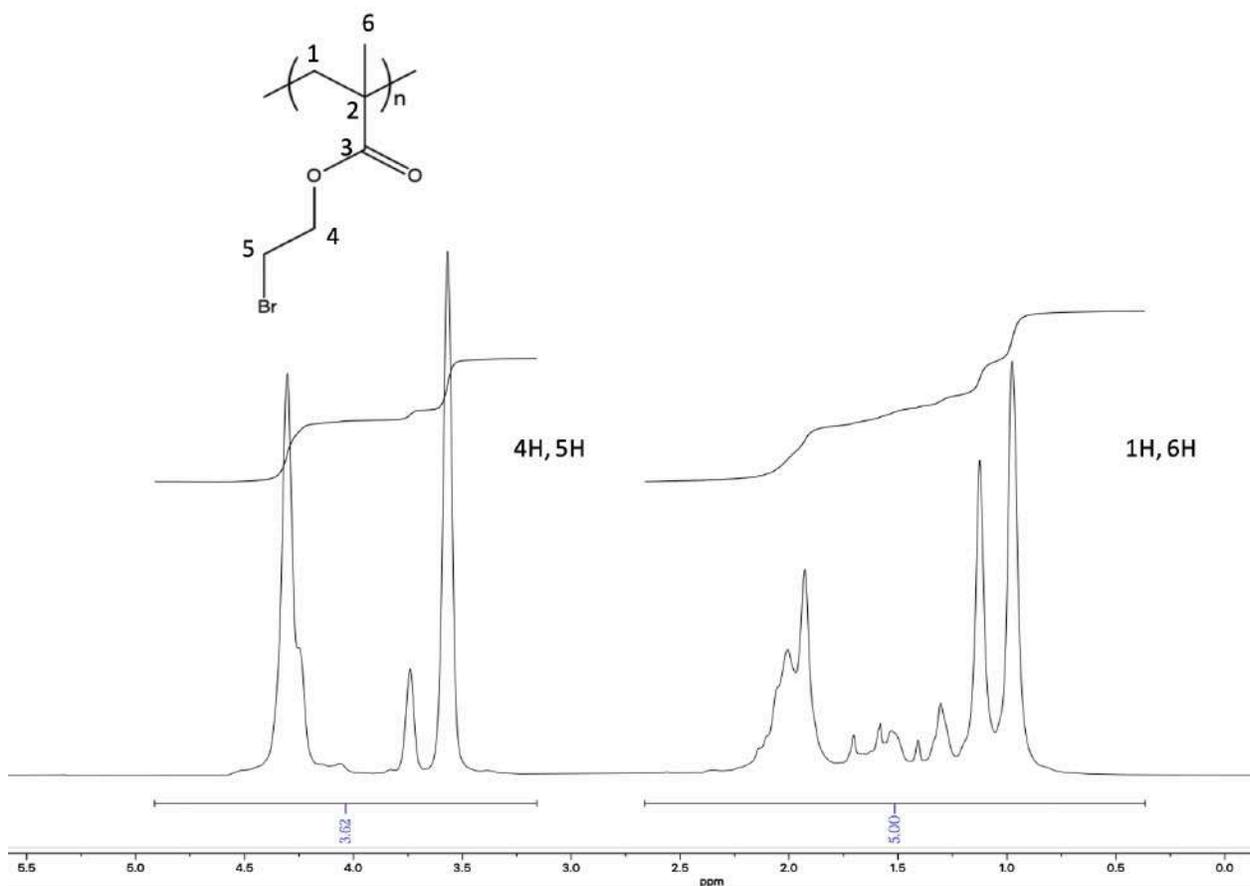


Figura 15. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del poli(2-bromoetil metacrilato) a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub>.

## Caracterización del polizwitterion *p*-arsobetaina

### 1.4.5 FT-IR del polizwitterion *p*-arsobetaina

El polizwitterion *p*-arsobetaina se obtuvo mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato) a través de reacciones de tipo S<sub>N</sub>2. El polímero *p*-arsobetaina se caracterizó por espectroscopía FT-IR (Figura 16). La principal evidencia de la obtención del polímero modificado *p*-arsobetaina son las bandas de absorción del enlace  $\nu$ As=O y  $\nu$ As-O que se encuentra en 1080 cm<sup>-1</sup>, 740 cm<sup>-1</sup> y 824 cm<sup>-1</sup> así como la banda debida al modo de vibración  $\nu$ C-N que se aprecia en 1025 cm<sup>-1</sup>. Se observan las bandas de absorción en 3380 cm<sup>-1</sup> y 1580 cm<sup>-1</sup> atribuida al modo de vibración  $\nu$ N-H de amina secundaria. Se sigue conservando las bandas de absorción del grupo éster, por lo tanto observamos la banda en 1720 cm<sup>-1</sup> del modo de vibración  $\nu$ C=O y la banda en 1160 cm<sup>-1</sup> del modo de vibración  $\nu$ C-O. También se conservan las bandas de absorción en 2980 cm<sup>-1</sup> y 2950 cm<sup>-1</sup> debidas a los modos de vibración  $\nu_{as}$ CH<sub>3</sub> y  $\nu_{as}$ CH<sub>2</sub> respectivamente que corresponden al metilo del grupo metacrilato, a los metilenos unidos alfa y beta al grupo éster y a los metilenos del esqueleto de la cadena polimérica.

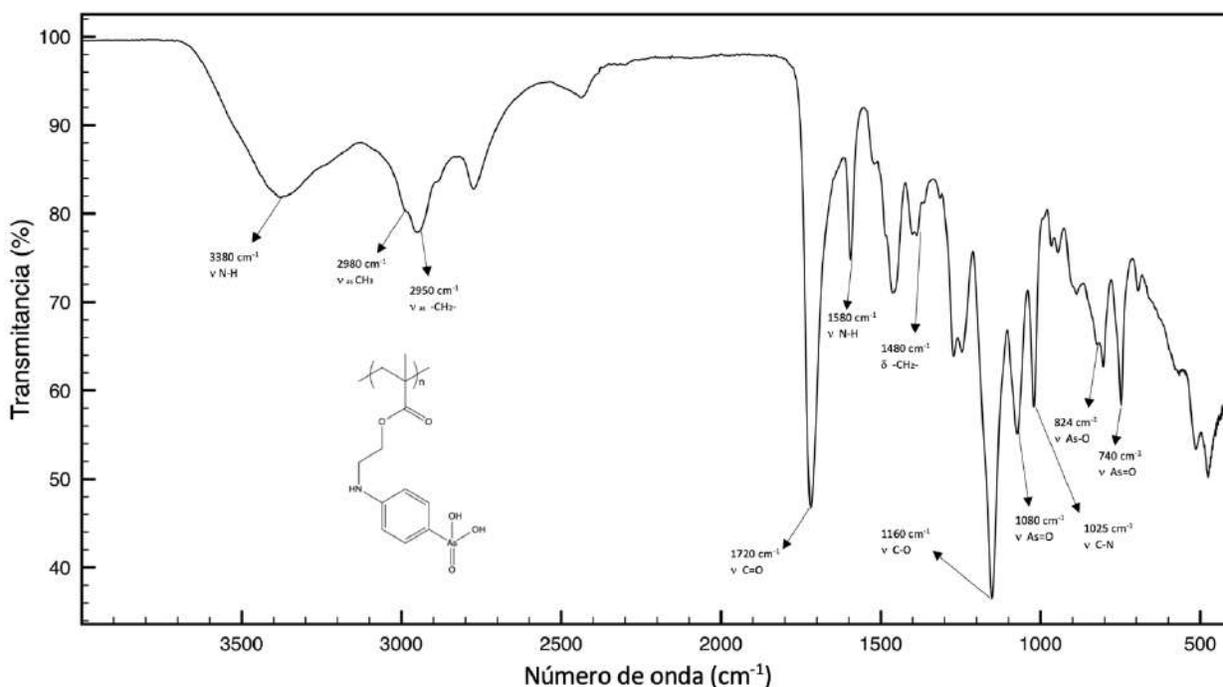


Figura 16. Espectro de FT-IR del polizwitterion *p*-arsobetaina.

### 1.4.6 RMN-<sup>1</sup>H del polizwitterion *p*-arsobetaina

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del polizwitterion *p*-arsobetaina se muestra en la Figura 17. Las señales entre 8.0 y 6.3 ppm se atribuyen a los 4 protones aromáticos del grupo aminofenil arsónico. Las señales en el rango de 5.5 a 0.1 ppm integran para 37 protones que se atribuye a los protones alifáticos en posición alfa y beta al grupo éster y a los protones del esqueleto de la cadena polimérica, por la proporción de las integrales de los protones aromáticos y los protones alifáticos, se obtuvo una modificación química del 25%.

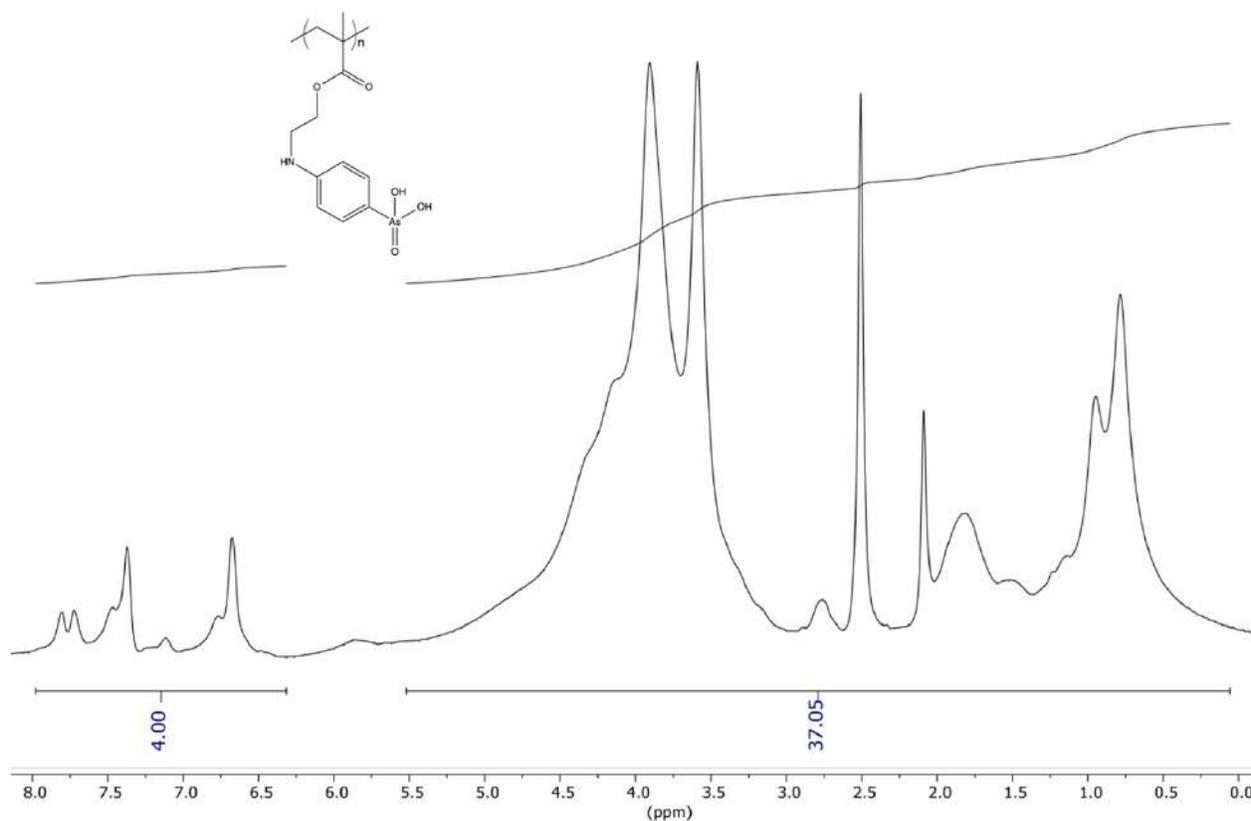


Figura 17. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del polizwitterion *p*-arsobetaina a 400 MHz en DMSO-*d*<sub>6</sub>.

## Caracterización del polizwitterion *o*-arsobetaína

### 1.4.7 FT-IR del polizwitterion *o*-arsobetaína

El polizwitterion *o*-arsobetaína se obtuvo mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato) a través de reacciones de tipo S<sub>N</sub>2. El polímero *o*-arsobetaína solo se caracterizó mediante espectroscopía FT-IR (Figura 18). No se obtuvo RMN debido a su baja solubilidad. El cambio en la solubilidad es una evidencia de la modificación química del polímero. Otra evidencia de la obtención del polímero *o*-arsobetaína son las bandas de absorción de los grupos amina secundaria y del ácido arsónico. La banda debida al modo de vibración  $\nu$ N-H de amina secundaria se encuentran en 3350 cm<sup>-1</sup> mientras que las bandas del ácido arsónico debidas al modo de vibración  $\nu$ As=O se encuentra en 1080 cm<sup>-1</sup> y 745 cm<sup>-1</sup>. La banda en 1025 cm<sup>-1</sup> es atribuida al modo de vibración  $\nu$ C-N. Finalmente se conservan las bandas de absorción del polímero precursor Figura 14.

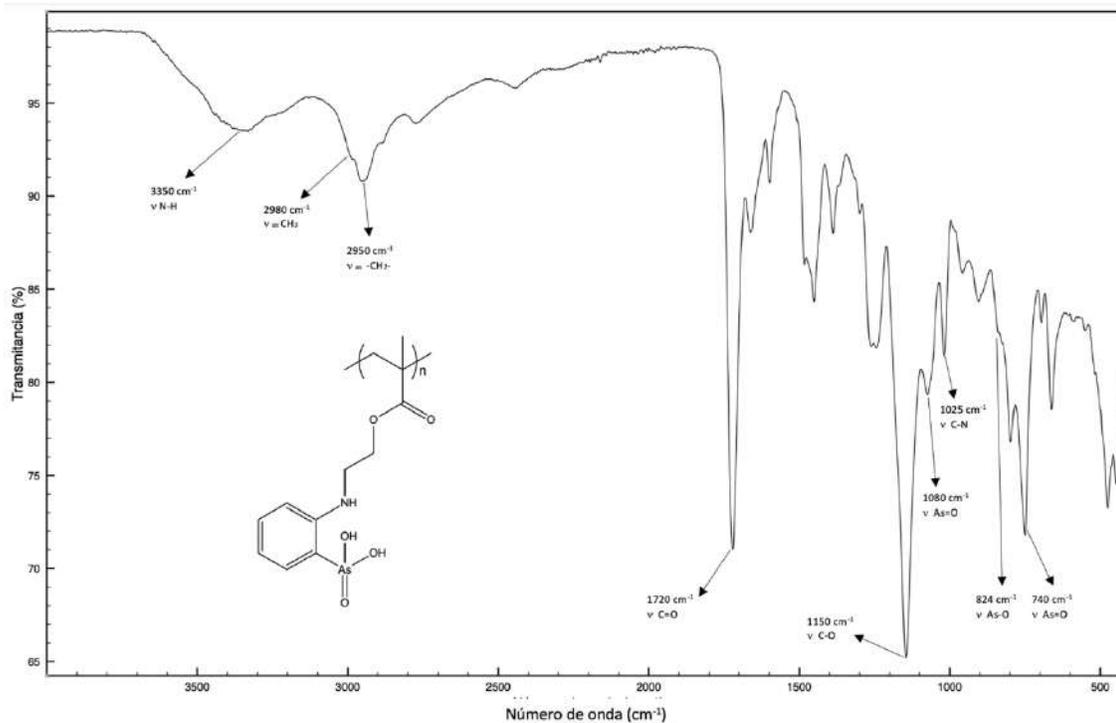


Figura 18. Espectro de FT-IR del polizwitterion *o*-arsobetaína.

## Caracterización del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida

### 1.4.8 FT-IR del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida

De acuerdo con la sección experimental, el monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida fue sintetizado mediante una reacción de sustitución nucleofílica acídica entre la *t*-butil amina y el cloruro de metacrililo. El espectro FT-IR del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida se muestra en la Figura 19, la principal evidencia de la obtención del monómero está dada por la presencia de la banda del grupo amida, que se encuentran en  $3300\text{ cm}^{-1}$  y se asignó al modo de vibración  $\nu\text{N-H}$ , la banda en  $1520\text{ cm}^{-1}$  atribuida al modo de vibración  $\delta\text{N-H}$ , además, en  $1660\text{ cm}^{-1}$  la banda debida al modo de vibración  $\nu\text{C=O}$  del carbonilo de amida. En  $1620\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C=C}$  del alqueno del grupo metacrilato. La banda que se observa en el rango de  $1225\text{ cm}^{-1}$  a  $1210\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C-H}$  del fragmento *t*-butilo. La banda en  $3080\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al modo de vibración  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  del fragmento alqueno del grupo metacrilato y por último la banda en  $2970\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al modo de vibración  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  de los metilos del grupo metacrilato y *t*-butilo.

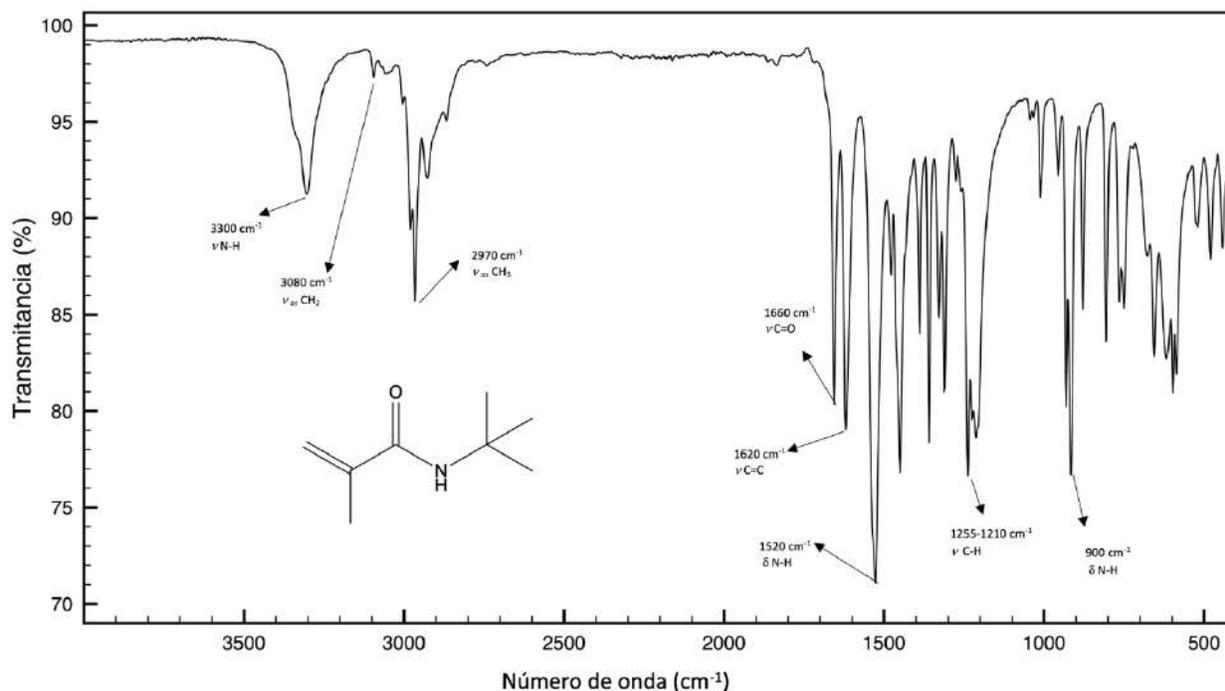


Figura 19. Espectro de FT-IR del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida.

### 1.4.9 RMN-<sup>1</sup>H del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida se muestra en la Figura 20. El espectro muestra 5 señales que integran para un total de 15 protones y que corresponden a los diferentes tipos de protones en la estructura del monómero. La señal simple y ancha en 5.63 ppm es atribuida al protón del -NH del grupo amida. La señal en 5.58 que integra para 1 protón fue asignada al protón H', la señal en 5.25 ppm que integra para uno se asignó al protón H. La señal en 1.92 ppm integra para los 3 protones del metilo. Por último la señal en 1.35 ppm integra para 9 protones los cuales se atribuyen al fragmento *t*-butilo.

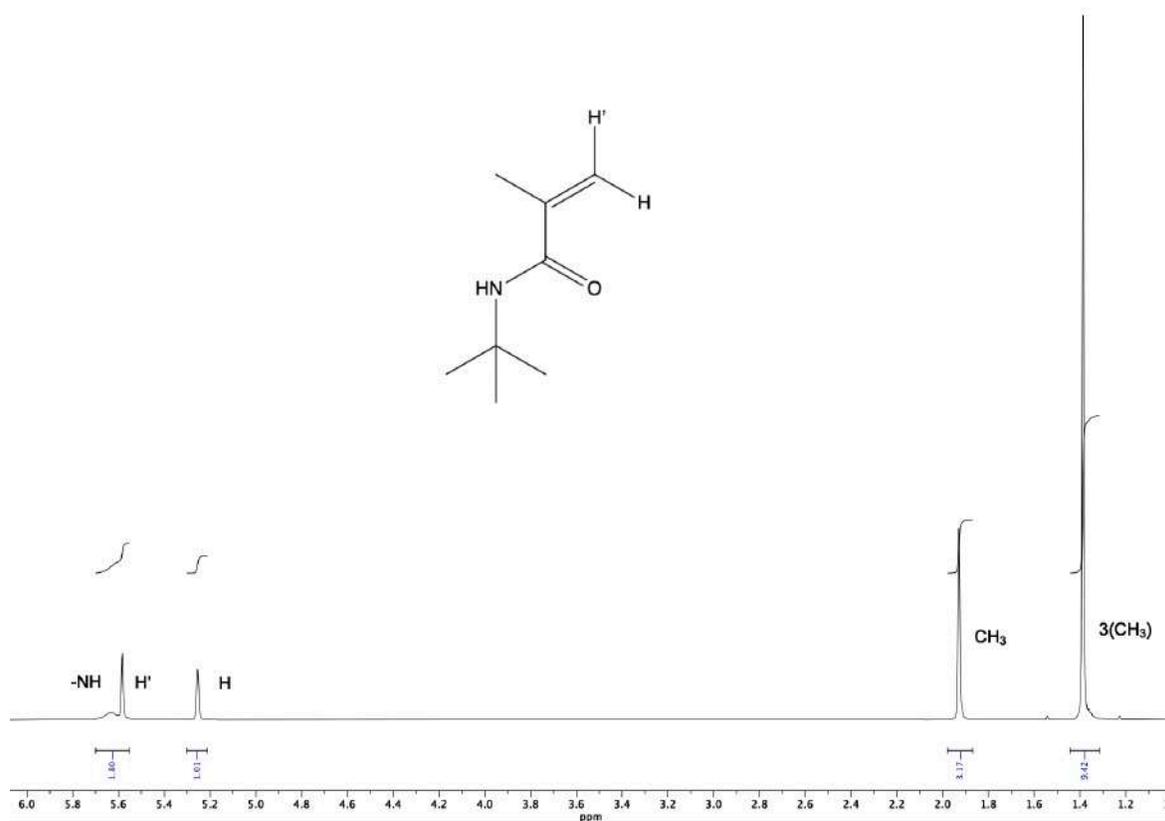


Figura 20. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del monómero *N*-(*t*-butil)metacrilamida a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub>.

## Caracterización del poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida)

### 1.4.10 FT-IR del poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida)

De acuerdo a la sección experimental el poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida) se sintetizó mediante la técnica de polimerización en solución vía radicales libres, usando como disolvente etanol. El poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida) se caracterizó por FT-IR (Figura 21). La principal evidencia de la obtención del poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida) está dada por la ausencia de la banda de vibración en  $1630\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu\text{C}=\text{C}$  resultado de la polimerización vía radicales libres por la ruptura homolítica del doble enlace carbono-carbono. Se conservan las bandas del grupo amida, que se encuentran en  $3460\text{ cm}^{-1}$  del modo de vibración  $\nu\text{N-H}$ , en  $1505\text{ cm}^{-1}$  del modo de vibración  $\delta\text{N-H}$  y la banda de absorción en  $1640\text{ cm}^{-1}$  debida al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  del carbonilo. La banda en  $1225\text{ cm}^{-1}$  pertenece al modo de vibración  $\nu\text{C}-(\text{CH}_3)_3$  del fragmento *t*-butilo y por último las bandas en  $2970\text{ cm}^{-1}$  y  $2920\text{ cm}^{-1}$  atribuidas al modo de vibración  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  y  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  respectivamente.

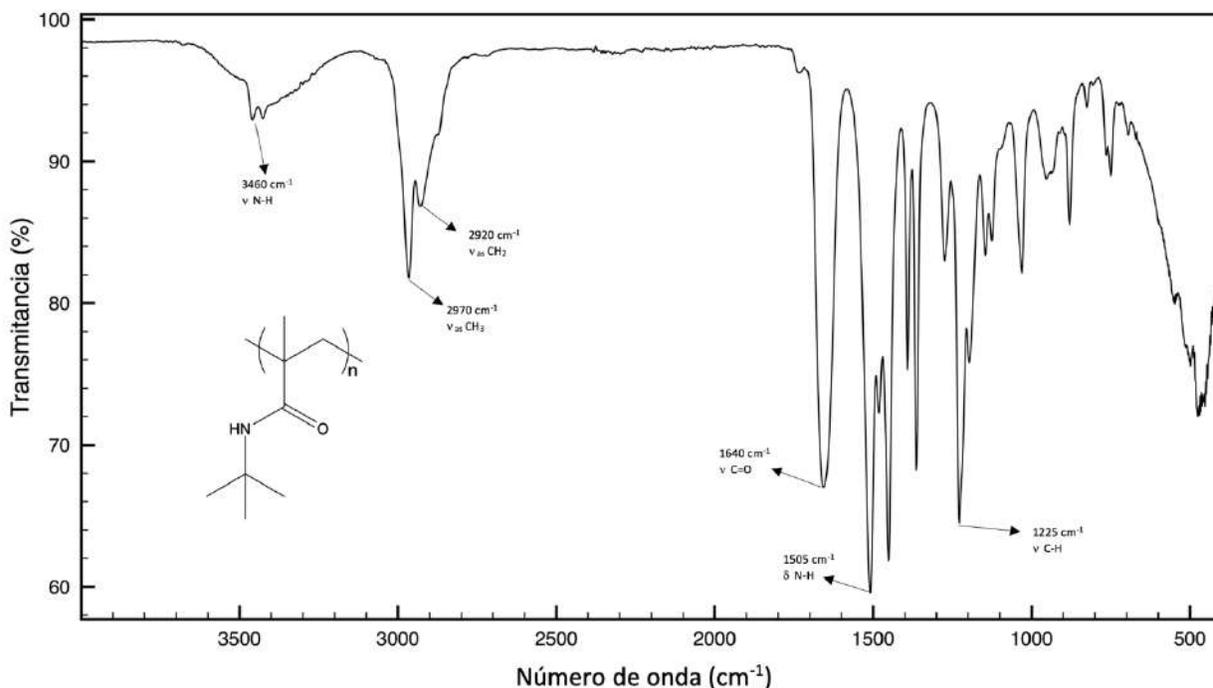


Figura 21. Espectro de FT-IR del poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida).

### 1.4.11 RMN-<sup>1</sup>H del poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida)

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida) se muestra en la Figura 22. Debido al ancho de las señales el espectro se integró en dos partes, la señal en 5.5 ppm integra para 1 protón el cual es atribuido al protón del grupo amida. Las señales en el rango de 2.1 ppm a 0.8 ppm integran para 14 protones los cuales son atribuidos a los metilos del grupo *t*-butilo, al metilo del grupo metacrilato y al metileno del esqueleto de la cadena polimérica.

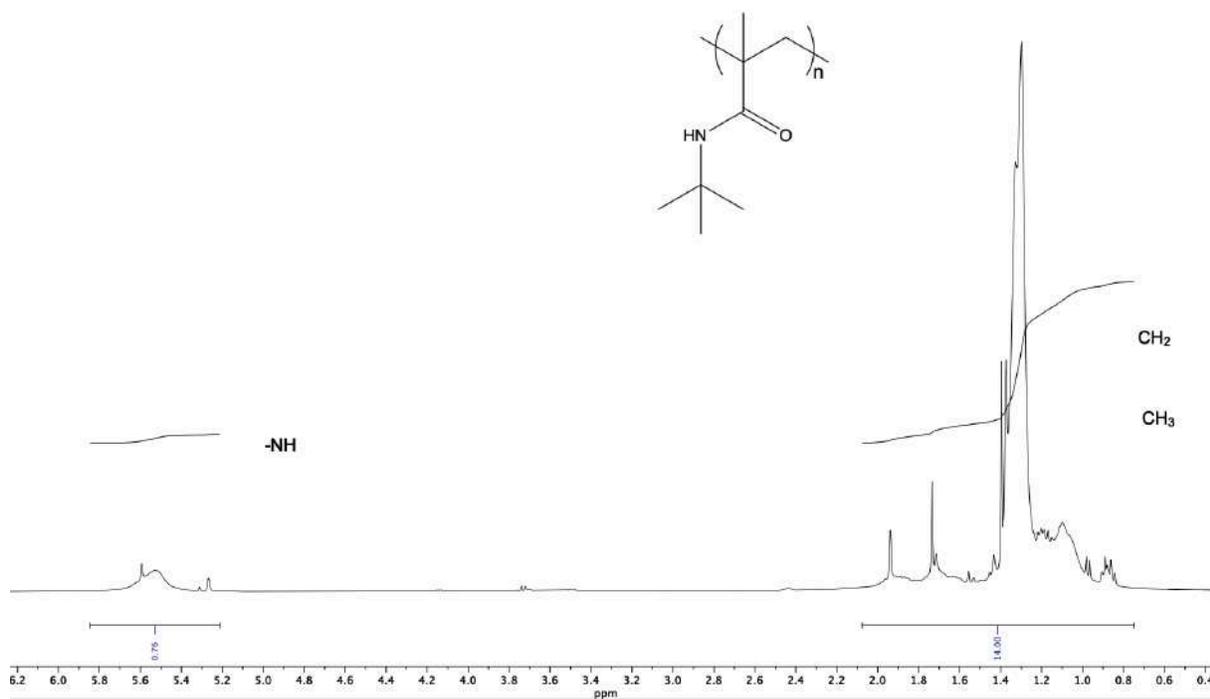


Figura 22. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del poli(*N*-(*t*-butil)metacrilamida) a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub>.

## Caracterización del polielectrolito polibásico poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato)

### 1.4.12 FT-IR del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato)

El polímero poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) fue sintetizado mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato) a través de reacciones de tipo  $S_N2$  con la *t*-butilamina. El polímero se caracterizó mediante FT-IR (Figura 23), una de las principales evidencias de la obtención del polímero modificado es la banda de absorción debida al modo de vibración  $\nu_{C-N}$  que se encuentra en  $1020\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro se puede observar en  $3400\text{ cm}^{-1}$  la banda de absorción debida al modo de vibración  $\nu_{N-H}$ . Finalmente se conservan las bandas de absorción del polímero precursor Figura 14.

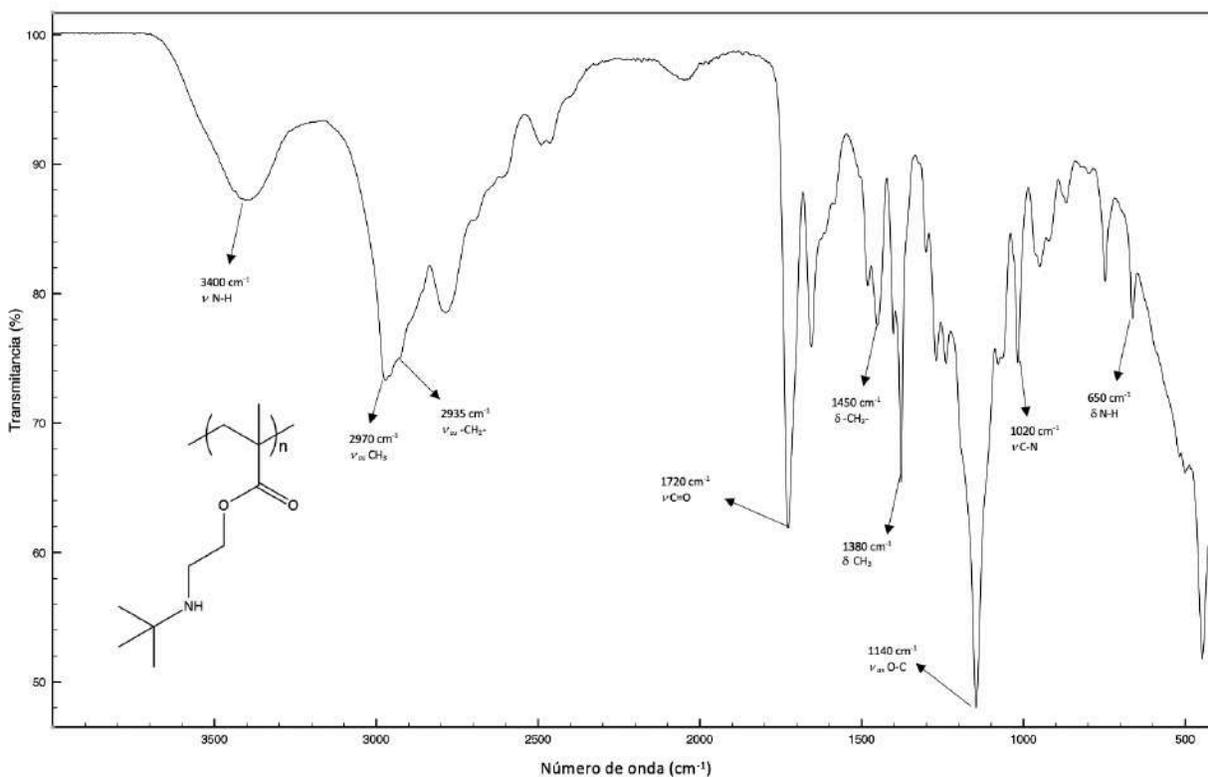


Figura 23. Espectro FT-IR del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

### 1.4.13 RMN-<sup>1</sup>H del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato)

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) se muestra en la Figura 24. Las señales entre 8 y 7.6 ppm integran para 1 protón de la amina secundaria. Las señales entre 4.7 y 2.9 ppm corresponden a los protones alifáticos entre la amina secundaria y el grupo éster, así como a los protones de los metilenos del esqueleto de la cadena principal. Las señales entre 2.5 y 0.3 ppm se atribuyen a los protones del metilo del fragmento metacrilato y los metilos del fragmento *t*-butilo, dada la proporción se corrobora que la modificación química en el polímero bromado se llevó a cabo en un 100%.

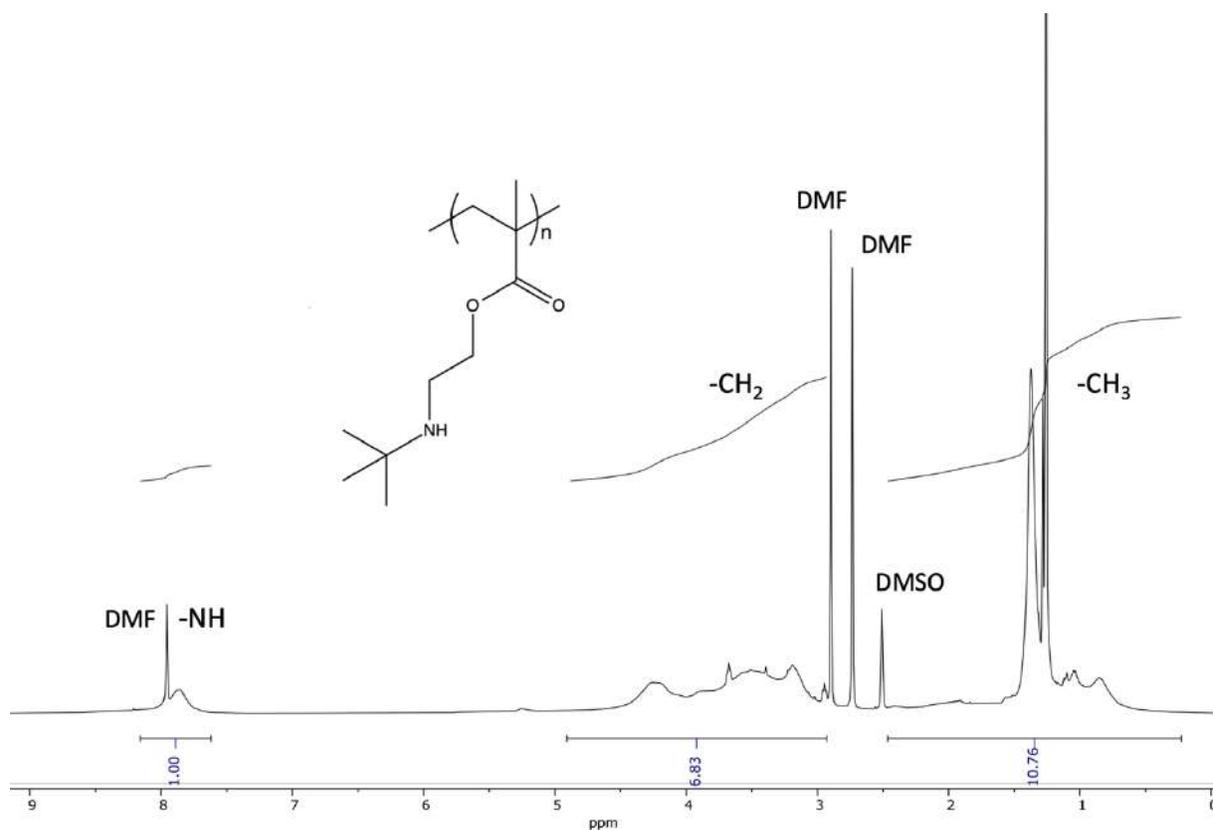


Figura 24. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) a 400 MHz en DMSO-*d*<sub>6</sub>.

## **Análisis termogravimétrico TGA**

La Figura 25 muestra los termogramas obtenidos del polímero precursor y de los polizwitteriones sintetizados mediante modificación química. El termograma a) corresponde al poli(2-bromoetil metacrilato) en el cual se observa una estabilidad térmica hasta una temperatura aproximada de 200 °C, después de esta temperatura ocurre una pérdida en masa del 44.63% a 320 °C asignado a la pérdida de los átomos de bromo pendientes de la cadena alquílica del polímero, esto corresponde dado que el peso de una unidad constitucional repetitiva es de 193.04 g/mol y el peso de un átomo de bromo es de 79.9 g/mol que corresponde a un 41.39% siendo el 3.24% restante atribuido a oligómeros de la muestra y por último un segundo evento térmico a una temperatura de 422 °C con una pérdida en masa de 51.37 % que corresponde a la ruptura aleatoria de la cadena polimérica.

El termograma b) corresponde al polizwitterion *p*-arsobetaina que tiene una estabilidad térmica hasta 235 °C aproximadamente, después de esta temperatura ocurre una pérdida en masa del 15.30 % a una temperatura de 260 °C correspondiente al desprendimiento de los átomos de Bromo del polímero precursor debido a que la modificación química se llevó a cabo en un 50% del polímero se toma un cuenta un peso total de una unidad constitucional repetitiva modificada químicamente con el ácido *p*-aminofenil arsónico y una sin modificar dando como resultado un peso total de 522.22 g/mol por lo que la pérdida en masa del 15.3% corresponde una pérdida en peso del 79.89% correspondiente al peso de los átomos de bromo, el segundo evento térmico ocurre a una temperatura de 310 °C con una pérdida en masa del 24% correspondiente a una pérdida en peso de 124.92 g/mol que corresponde al desprendimiento del ácido arsónico mientras que el tercer evento térmico ocurre a una temperatura de 400 °C este se atribuye a la ruptura aleatoria de la cadena polimérica.

El termograma c) corresponde al polizwitterion *o*-arsobetaina el cual tiene una estabilidad térmica hasta 220 °C aproximadamente, posterior a esa temperatura ocurre una pérdida en masa del 8% a una temperatura de 242 °C esto se atribuye al desprendimiento de los átomos del bromo del polímero no modificado, posterior a una temperatura de 296 °C ocurre el segundo evento térmico con una pérdida en masa del 21% que corresponde al desprendimiento del ácido arsónico y por último a una

temperatura de 405 °C el tercer evento térmico que concierne a la ruptura aleatoria de la cadena polimérica. Se puede apreciar que hubo un aumento considerable en la estabilidad térmica de los polímeros modificados químicamente en comparación con el polímero precursor.

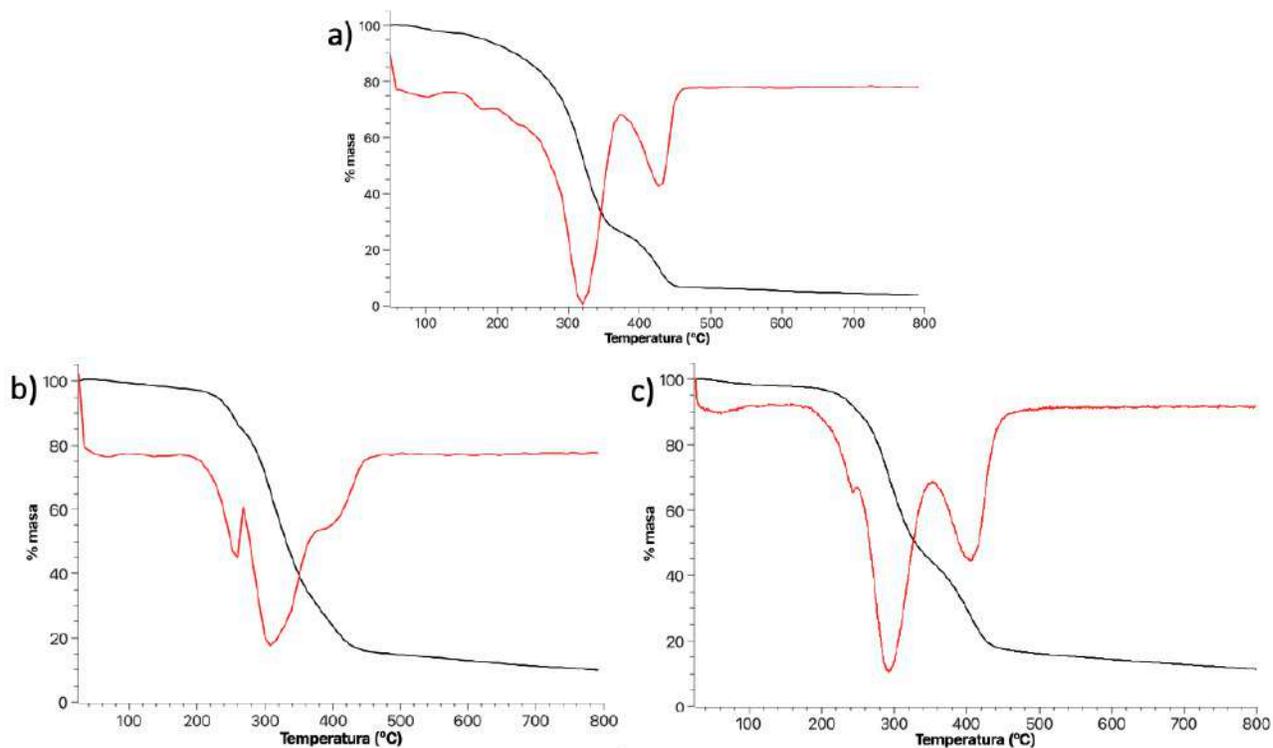


Figura 25. Termogramas de a) poli(2-bromoetil metacrilato), b) poli(p-arsobetaina) y c) poli(o-arsobetaina).

## 1.5 Conclusiones

La ruta sintética utilizada para obtener los dos polizwitteriones, *o*-arsobetaína y *p*-arsobetaína fue optimizada. Se llevo a cabo la síntesis y caracterización de 2 monómeros y 5 polímeros. Se sintetizaron dos polizwitteriones, el *p*-arsobetaína y *o*-arsobetaína mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato) polímero precursor con una estabilidad térmica aproximada de 200 °C, al llevar a cabo la modificación química de este introduciendo el grupo *p*-aminofenil arsónico la estabilidad térmica aumentó hasta 235 °C, mientras que para el polizwitterion *o*-arsobetaína la estabilidad aumento hasta 220 °C, los dos polizwitteriones tienen una alta estabilidad térmica y son estables a temperatura ambiente ya que inicia su descomposición hasta después de los 220 °C. Estos polizwitteriones tienen presente en su estructura grupos amina secundaria y ácido arsónico capaces de llevar a cabo procesos de intercambio iónico.

Se sintetizó un polielectrolito polibásico, el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) con grupos amina secundaria presentes en su estructura, debido a estos grupos básicos el polielectrolito es capaz de llevar a cabo procesos de intercambio iónico.

## **CAPÍTULO 2. Síntesis y estabilización de nanoestructuras de Au y Ag utilizando polielectrolitos**

### **2.1 Marco teórico**

#### **2.1.1 Nanociencia y nanotecnología**

La nanociencia analiza los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica. Mientras que la nanotecnología es el diseño, la caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos o sistemas complejos a través del control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a una escala nanométrica [23].

#### **2.1.2 Nanoestructuras metálicas**

Las nanoestructuras forman conexiones entre moléculas y sistemas macroscópicos individuales; son una nueva clase de materiales en los que al menos una dimensión es inferior a 100 nanómetros. Las nanoestructuras incluyen puntos cuánticos, nanocristales, nanocables, clusters y nanotubos, mientras que la agregación de nanoestructuras implica la disposición, el ensamblaje y la superred de nanoestructuras individuales, la Tabla 4 muestra la clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica. Es interesante controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas aisladas debido a su estructura, especialmente aquellas que pueden auto ensamblarse en arreglos ordenados. Los nanomateriales se pueden dividir en tres tipos, estas organizaciones pueden tener características diferentes según el número de dimensiones que se encuentran en el rango de nanómetros [24]:

- 1) Materiales de dimensión cero (0D), donde las tres dimensiones están en el rango de nanómetros. Esto corresponde a nanopartículas <100 nm, también llamadas "puntos cuánticos".
- 2) Unidimensionales (1D), mantienen una dimensión en el rango de 1-100 nanómetros, como es el caso de los nanohilos y nanotubos.
- 3) Bidimensional (2D) con regiones de tamaño indeterminado pero manteniendo su espesor < 100 nm, como en películas delgadas.

Tabla 4. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica.

Nanoestructura	Tamaño	Material
Clusters, nanopartículas, puntos cuánticos	Radio 1-10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, materiales magnéticos
Otras nanopartículas	Radio 1-100 nm	Cerámicos, óxidos
Nanobiomateriales	Radio 5-10 nm	Membranas proteicas
Nanocables	Diámetro 1-100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
Nanotubos	Diámetro 1-100 nm	Carbono, BN, GaN
Nanobiorrodillos	Diámetro 5 nm	ADN
Arreglos bidimensionales de nanopartículas	Área varios $\text{nm}^2$ - $\mu\text{m}^2$	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Superficies y películas delgadas	Espesor 1-100 nm	Aislantes, metales, semiconductores, ADN
Superredes tridimensionales de nanopartículas	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos

### 2.1.3 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas son las más comunes y hasta ahora las más utilizadas porque son relativamente fáciles de obtener y se puede controlar su tamaño y forma. Las nanopartículas se definen como la unidad más pequeña que todavía puede funcionar como una unidad completa en términos de propiedades y transporte. Los efectos de tamaño y área se vuelven más pronunciados a medida que uno se acerca al rango de 1 a 10 nm. Esto tiene consecuencias que pueden manifestarse, por ejemplo, en sus propiedades magnéticas, conductividad electrónica, punto de fusión, reactividad química, entre otras. Estas propiedades se pueden controlar cambiando su tamaño, morfología y composición [25-26]. Estas partículas tienen propiedades mejoradas o completamente diferentes de sus materiales originales, lo que abre la posibilidad de desarrollar sistemas

de las nanopartículas en diferentes campos del conocimiento, por ejemplo: mejora de imagen, biomarcadores, biobactericidas, celdas solares, cristales fotónicos, etc. En las últimas décadas se han desarrollado un gran número de métodos para la producción de nanopartículas. En general, se clasifican en dos tipos:

1. El método de reducción de partículas macroscópicas a tamaño nanométrico suele definirse con el término inglés "top-down", que significa de tamaño grande a tamaño pequeño. Esta ruta no es muy satisfactoria para obtener partículas de forma y tamaño uniformes; además, las partículas muy pequeñas (menos de 10 nm) son particularmente difíciles de conseguir.

2. Por otro lado, existen procedimientos que generan de manera más satisfactoria partículas homogéneas, a menudo de diferentes tamaños, formas y estructuras. Este método también se define con el término inglés "bottom-up", que se refiere al proceso inverso al anterior, de abajo hacia arriba. Estos métodos comienzan con la agregación de átomos en solución o en fase gaseosa para formar partículas de tamaño nanométrico, que se utilizan más comúnmente en la síntesis de nanopartículas [24].

Un método utilizado para obtener nanopartículas de abajo hacia arriba es el método coloidal. Las partículas coloidales son inestables y tienden a aglomerarse, por lo que deben estabilizarse para mantener el coloide. El uso de un estabilizador crea una fuerza repulsiva que neutraliza las fuerzas de Van der Waals que atraen dos partículas a distancias cortas. La estabilización puede ocurrir debido a efectos electrostáticos, impedimento estérico o una combinación de ambos [27].

Los compuestos iónicos disueltos en solución provocan la estabilización electrostática. Los iones en la superficie de una partícula y sus contraiones correspondientes forman una doble capa a su alrededor (cada uno con carga opuesta). Si la diferencia de potencial a través de la doble capa es lo suficientemente grande, se crea una repulsión electrostática entre las partículas que evita su agregación, como se muestra en la Figura 26 a). En la estabilización estérica, la adsorción de moléculas

(polímeros, oligómeros, dendrímeros) o la coordinación de ligandos en la superficie de las partículas proporciona una capa protectora contra la agregación (Figura 26 b). A medida que las dos capas protectoras comienzan a penetrar entre sí, la concentración de moléculas adsorbidas aumenta localmente, provocando una repulsión osmótica a medida que el disolvente intenta restablecer el equilibrio al diluir las moléculas, separando así las partículas. Finalmente, en la estabilización electro-estérica se puede combinar la estabilización electrostática y estérica. Los compuestos utilizados (tensoactivos iónicos) contienen grupos polares capaces de crear una doble capa eléctrica y cadenas lipofílicas capaces de proporcionar repulsión estérica (Figura 26 c).

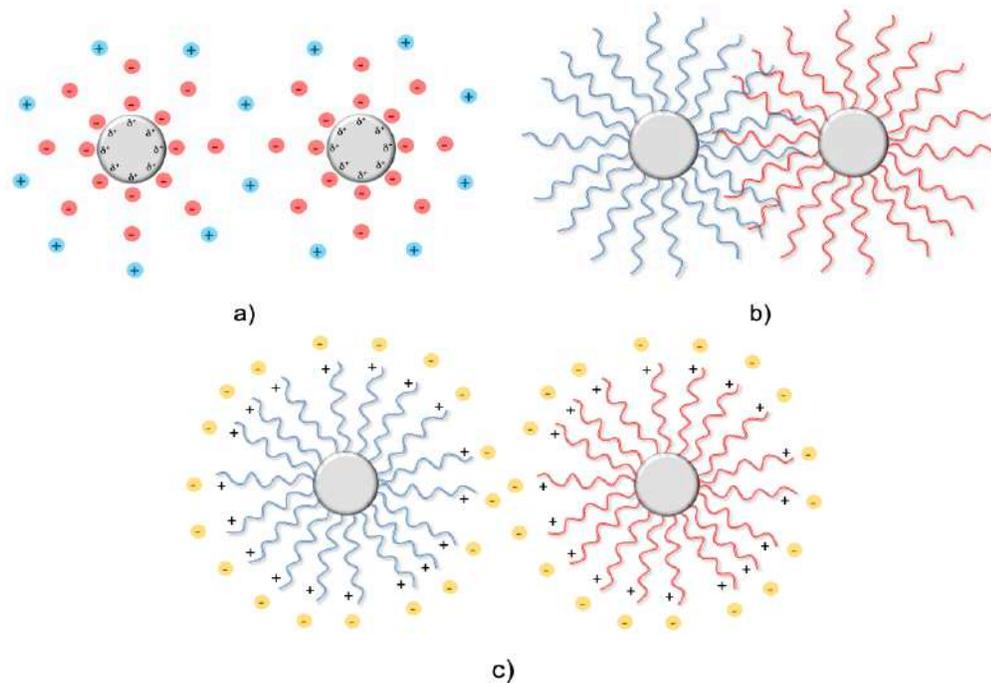


Figura 26. Tipos de estabilización de nanopartículas metálicas a) estabilización electrostática, b) estabilización estérica c) estabilización electro-estérica.

Los polielectrolitos son polímeros que contienen sitios iónicos o ionizables, o ambos, que pueden estabilizar nanopartículas metálicas a través de efectos electro-estéricos. La carga iónica crea un efecto de bicapa cargada y las cadenas de polímero crean obstáculos estéricos que evitan la aglomeración y la fusión, por esa razón los

polielectrolitos son aplicados en la síntesis de nanopartículas metálicas mediante el método coloidal utilizando sistemas dispersos, un sistema disperso es una mezcla de dos o más sustancias, ya sean sustancias simples o compuestos, en la que existe una fase discontinua. Son sistemas en los que una sustancia se encuentra dispersa en otra. Las dispersiones pueden ser homogéneas o heterogéneas; la fase dispersa, típicamente alguna partícula, puede ser o no distinguida del medio en el que se dispersa. Un coloide es una mezcla en la que partículas insolubles microscópicamente dispersas de una sustancia están suspendidas en otra. En ocasiones pueden tener la apariencia de una solución, por lo que pueden identificarse y caracterizarse por sus propiedades fisicoquímicas y de transporte. A diferencia de las soluciones, donde el disolvente y el soluto forman una sola fase, los coloides tienen una fase dispersa (partículas suspendidas) y una fase continua (medio de suspensión). Para que la mezcla sea coloidal, no debe sedimentarse o tardar mucho en sedimentarse visiblemente. Por esta razón, el método coloidal es un método eficaz para la preparación de nanopartículas metálicas utilizando como precursores sales que pueden reducir el metal de interés en presencia de agentes reductores y estabilizantes. El estabilizador debe tener una alta solubilidad y realizar dos funciones principales: pasivar la superficie de las nanopartículas, es decir, evitar que crezcan sin control y provocar repulsión entre las nanopartículas. Los estabilizadores son muy diversos e incluyen extractos de plantas, microorganismos, bacterias, moléculas fisiológicas y compuestos orgánicos. Los polielectrolitos pueden ser efectivos agentes reductores y, a su vez, estabilizadores debido a sus efectos electro-estéricos, brindando una alternativa al uso de compuestos citotóxicos como la hidracina y el borohidruro de sodio.

## 2.2 Antecedentes

### 2.2.1 Estabilización de nanopartículas con polielectrolitos

Para utilizar polielectrolitos como agentes estabilizadores de nanopartículas metálicas individuales estos deben cumplir con algunas características:

- Ser selectivo con el precursor metálico
- Generar buena interacción con la superficie del metal
- Ser soluble en diferentes disolventes

Hasta ahora se han utilizado polímeros con diferentes grupos funcionales, como la polivinilpirrolidona, el polietilenglicol y sus copolímeros, para estabilizar nanopartículas metálicas [28]. Para estos polímeros, la estabilización del metal coloidal ocurre debido a los efectos estéricos. Por otro lado, los polielectrolitos han recibido especial atención debido a la presencia de grupos iónicos y su solubilidad en agua. Los polielectrolitos combinan los efectos de la estabilización estérica y la estabilización electrostática, por lo que estabilizan de manera más efectiva las partículas de metal coloidal.

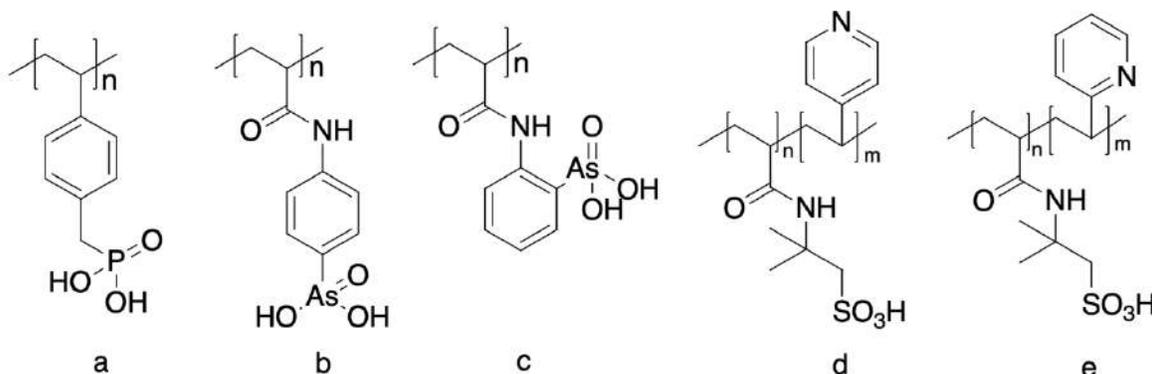


Figura 27. Estructuras de polielectrolitos con diferentes grupos funcionales que han sido reportados para la síntesis de nanopartículas.

Se ha reportado el uso de polielectrolitos ácidos que contienen grupos ácido arsónico en su estructura como el poli(*p*-AAFA) y el poli(*o*-AAFA) actuando como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis de nanopartículas metálicas de Au (Figura 27 b, c) [29]. El diseño de nuevos polianfolitos para la síntesis de nanopartículas metálicas

requiere una selección racional de grupos funcionales ácidos y básicos. En particular, los grupos de ácido sulfónico son interesantes para la síntesis de polielectrolitos porque actúan como ácidos fuertes que brindan una alta capacidad de intercambio iónico, lo cual es un paso importante en la complejación de iones metálicos antes de las reacciones de reducción [30]. Sin embargo, se han utilizado polielectrolitos con grupos de ácido fosfónico (Figura 27 a), y recientemente se reportaron polianfolitos con ácido sulfónico y grupos de amina terciaria (Figura 27 d, e) para la síntesis de nanoestructuras estables de Ag [31], las estructuras de estos polielectrolitos se muestran en la Figura 27.

Los polielectrolitos, debido a su capacidad para interactuar selectivamente con superficies metálicas, pueden desempeñar un papel crucial en la síntesis de nanopartículas metálicas anisotrópicas. Estos polímeros cargados eléctricamente pueden adsorberse en la superficie de las nanopartículas y modular la cinética de crecimiento, lo que resulta en una forma y estructura específicas. Además, su interacción con iones metálicos puede afectar la nucleación y el crecimiento preferencial de ciertas caras cristalinas, generando así nanopartículas con una morfología anisotrópica. Estos hallazgos se han demostrado en estudios previos realizados por Zhang et al. [32] y Li et al. [33], que destacan la importancia de los polielectrolitos en la síntesis controlada de nanopartículas metálicas anisotrópicas.

Se ha reportado el uso de macroelectrolitos y polielectrolitos con grupos ácido arsónico en la síntesis de nanopartículas de Au anisotrópicas con morfologías como: platos triangulares, decaedros, dodecaedros y platos hexagonales expresando la distribución de formas anisotrópicas obtenidas mediante el porcentaje de las mismas presentes en la muestra [34]. El grado de anisotropía de las nanopartículas se puede medir utilizando el porcentaje debido a que proporciona una medida cuantitativa y relativa de la desviación de la simetría esférica. En la síntesis de nanopartículas, se busca lograr una forma específica y controlada. Al expresar el grado de anisotropía en forma de porcentaje, se puede comparar fácilmente entre diferentes muestras y sistemas. La medición del grado de anisotropía en forma de porcentaje es una forma conveniente y efectiva de cuantificar la asimetría de las nanopartículas, permitiendo evaluar y comparar

fácilmente los resultados de diferentes síntesis y sistemas en términos de su morfología y estructura.

## 2.3 Desarrollo experimental

### 2.3.1 Síntesis de nanopartículas metálicas de Au utilizando el polizwitterion *p*-arsobetaina

Se preparó una solución del poli(*p*-arsobetaina) con una concentración de  $5 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $\text{NaOH } 2 \times 10^{-3} \text{ M}$  y una solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O } 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  utilizando agua desionizada ( $\rho = 18 \text{ M}\Omega$ ). La solución del poli(*p*-arsobetaina) se mezcló en proporción 3:1 con respecto a la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La mezcla se colocó en un vial de vidrio a temperatura ambiente, la mezcla fue incolora y translúcida. La mezcla se cubrió de la luz y permaneció sin agitación a temperatura ambiente. A las 2 horas de contacto la solución cambió a color violeta. La evolución de la solución coloidal fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis en diferentes intervalos de tiempo.

En la Figura 28 se puede observar de manera gráfica la síntesis coloidal de nanopartículas de Au y una foto real de la solución coloidal de las nanopartículas metálicas de Au utilizando la poli(*p*-arsobetaina).

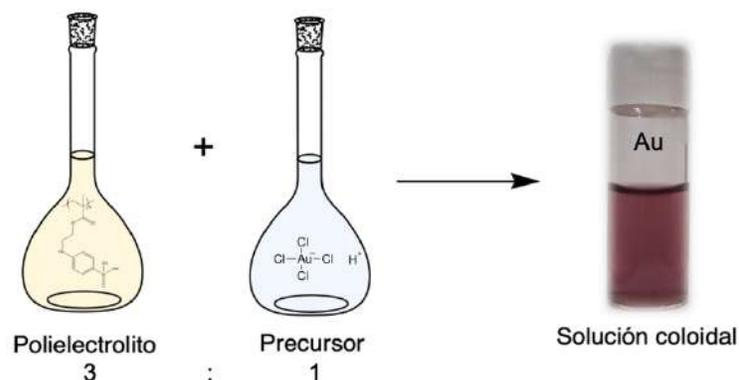


Figura 28. Esquema de síntesis de nanopartículas de Au utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

### 2.3.2 Síntesis de nanoestructuras metálicas de Ag utilizando el polizwitterion *p*-arsobetaína

Se preparó una solución del poli(*p*-arsobetaína) con una concentración de  $5 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  en NaOH  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  y una solución de  $\text{AgNO}_3$   $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  utilizando agua desionizada ( $\rho = 18 \text{ M}\Omega$ ). La solución del poli(*p*-arsobetaína) se mezcló en la proporción 3:1 con respecto a la solución de  $\text{AgNO}_3$ . La mezcla se colocó en un vial de vidrio a temperatura ambiente, la mezcla fue incolora y traslúcida. La mezcla se cubrió de la luz y permaneció sin agitación a temperatura ambiente. A las 2 horas de contacto la solución cambió a color naranja. La evolución de la solución coloidal fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis en diferentes intervalos de tiempo.

En la Figura 29 se puede observar de manera gráfica la síntesis coloidal de nanoestructuras de Ag y una foto real de la solución coloidal de las nanoestructuras metálicas de Ag utilizando la poli(*p*-arsobetaína).

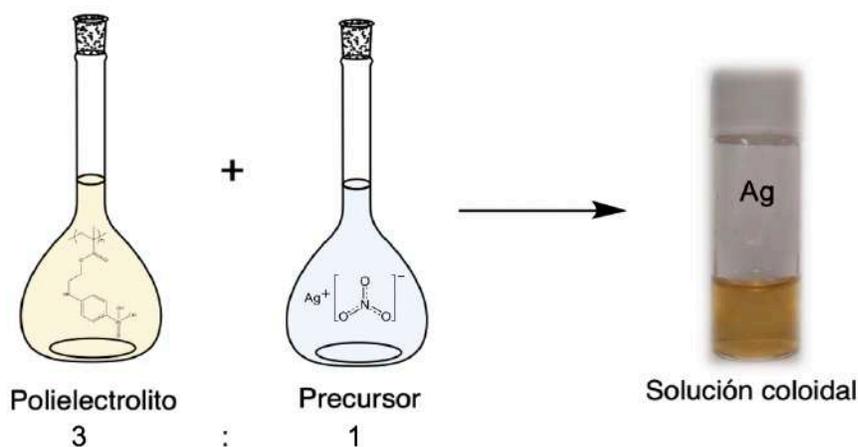


Figura 29. Esquema de síntesis de nanopartículas de Ag utilizando el poli(*p*-arsobetaína).

### 2.3.3 Síntesis de nanopartículas metálicas de Au utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato)

Se preparó una solución del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) con una concentración de  $5 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , una solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  y una solución de  $\text{NaBH}_4$   $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  utilizando agua desionizada ( $\rho = 18 \text{ M}\Omega$ ). La solución del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) se mezcló en la proporción 1:2 con respecto a la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , posterior a la mezcla se agregó  $150 \mu\text{L}$  de la solución de  $\text{NaBH}_4$ , la mezcla se colocó en un vial de vidrio a temperatura ambiente. La mezcla del polímero con el  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  es color amarillo translúcida sin embargo al adicionar el  $\text{NaBH}_4$  después de 10 segundos se torna incolora y posterior toma una coloración rosa tenue translúcida. La mezcla se cubrió de la luz y permaneció sin agitación a temperatura ambiente. A las 2 horas de contacto se intensifica la coloración rosa. La evolución de la solución coloidal fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis en diferentes intervalos de tiempo.

En la Figura 30 se observa de manera gráfica la síntesis coloidal de nanopartículas de Au y una foto real de la solución coloidal de las nanopartículas metálicas de Au utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

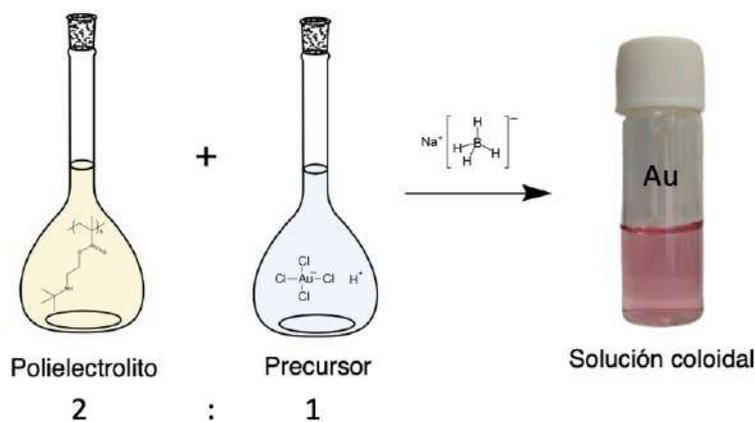


Figura 30. Esquema de síntesis de nanopartículas de Au utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

### 2.3.4 Síntesis de nanoestructuras metálicas de Ag utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato)

Se prepararon tres soluciones, primero una solución del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) con una concentración de  $5 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , segundo una solución de  $\text{AgNO}_3$   $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  y tercero una solución de  $\text{NaBH}_4$   $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  utilizando agua desionizada ( $\rho = 18 \text{ M}\Omega$ ). La solución del poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) se mezcló con respecto a la solución de  $\text{AgNO}_3$  en una proporción 1:2, posterior a la mezcla se agregaron  $50 \mu\text{L}$  de la solución de  $\text{NaBH}_4$ , la mezcla se colocó en un vial de vidrio a temperatura ambiente. La mezcla del polímero con el  $\text{AgNO}_3$  es incolora sin embargo al adicionar el  $\text{NaBH}_4$  después de 3 segundos se torna color naranja translúcida. La mezcla se cubrió de la luz y permaneció sin agitación a temperatura ambiente. Con el paso de los días se intensifica la coloración naranja y la solución se torna un poco turbia, efecto de la saturación. La evolución de la solución coloidal fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis en diferentes intervalos de tiempo.

En la Figura 31 se puede observar de manera gráfica la síntesis coloidal de nanopartículas de Ag y una foto real de la solución coloidal de las nanopartículas metálicas de Ag utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

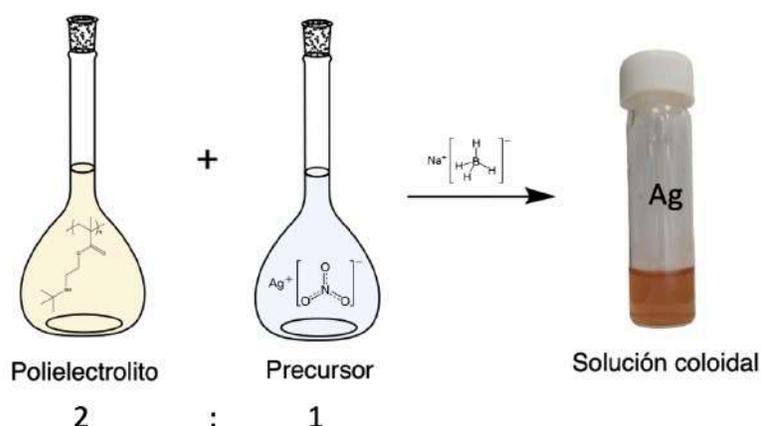


Figura 31. Esquema de síntesis de nanopartículas de Ag utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

## 2.4 Resultados y discusión

### 2.4.1 Nanopartículas metálicas de Au utilizando el polizwitterion *p*-arsobetaina

Una de las ventajas del método coloidal es que la forma y el tamaño de las nanopartículas pueden ser controlados cuando algunas variables como el agente estabilizante, la concentración y el disolvente son modificados. En el presente trabajo se utilizó este método para la síntesis de NPs, el polizwitterion *p*-arsobetaina fue capaz de reducir iones  $\text{Au}^{3+}$  debido a la presencia de grupos funcionales ácido arsónico y amina secundaria. Estos grupos funcionales pueden controlar el crecimiento de nanopartículas de Au y estabilizarlas en soluciones coloidales. Debido a la posición de los grupos ácido arsónico con respecto a la amina secundaria en el polizwitterion, se obtuvieron nanopartículas de diferentes tamaños y formas. Así, nanopartículas cuasi-esféricas y anisotrópicas de forma triangular, hexagonal y pentagonal truncas fueron obtenidas como se demostrará más adelante.

Después de 3 horas de haber realizado la mezcla de la solución del polizwitterion *p*-arsobetaina y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se observó un cambio en la coloración de la solución, de incolora a color violeta, como resultado de la reducción y formación de nanopartículas de Au provocado por el polizwitterion. Tomando en cuenta el tiempo en el que se llevó a cabo la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  se deduce que el polizwitterion *p*-arsobetaina es un agente reductor débil, comparado con un agente reductor fuerte como el  $\text{NaBH}_4$  que lleva a cabo la reducción en cuestión de segundos. El espectro UV-Vis de la solución (Figura 32) mostró dos bandas de absorción, una en  $\lambda=529$  nm y la segunda en  $\lambda=796$  nm, estas bandas son atribuidas a la resonancia de plasmón superficial (RPS) de nanopartículas de Au [27]. Después, la intensidad de las bandas de RPS incrementó progresivamente debido al incremento de la concentración de nanopartículas de Au en la solución coloidal. Después de 57 días, la absorbancia máxima de la banda fue observada y las nanopartículas permanecieron estables por varios meses.

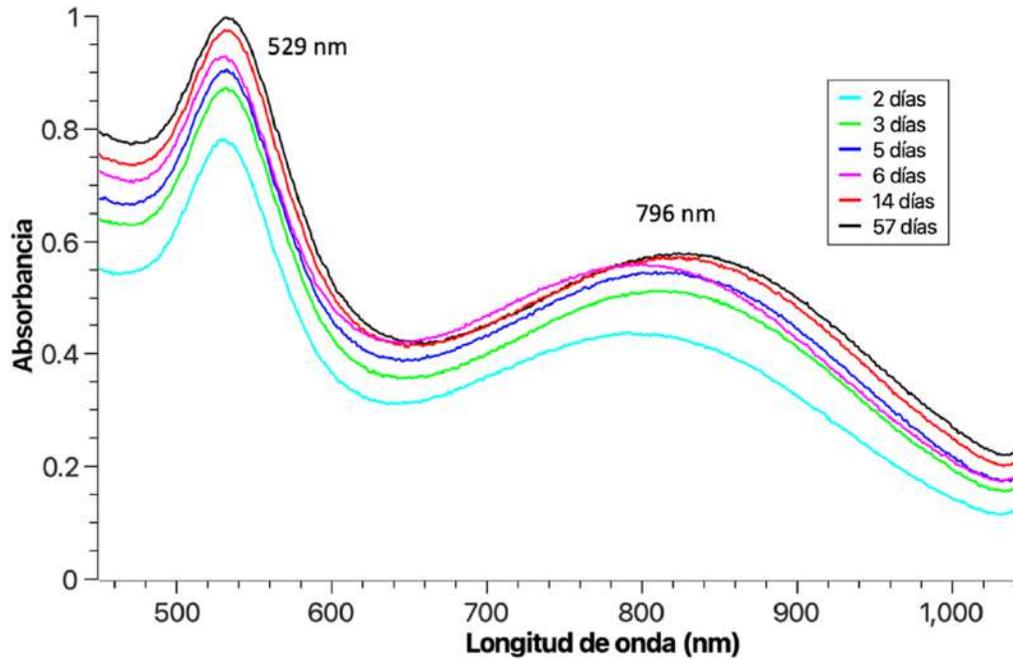


Figura 32. Espectro de UV-Vis de las nanopartículas de Au utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

La Figura 33 muestra las imágenes de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con el polizwitterion *p*-arsobetaina. La imagen reveló la obtención de nanopartículas cuasi-esféricas con tamaño promedio de 22 nm, triángulos equiláteros truncos con tamaño promedio de 63 nm por lado, pentágonos y hexágonos truncos que por la falta de homogeneidad en sus lados no se determinó un promedio de sus dimensiones.

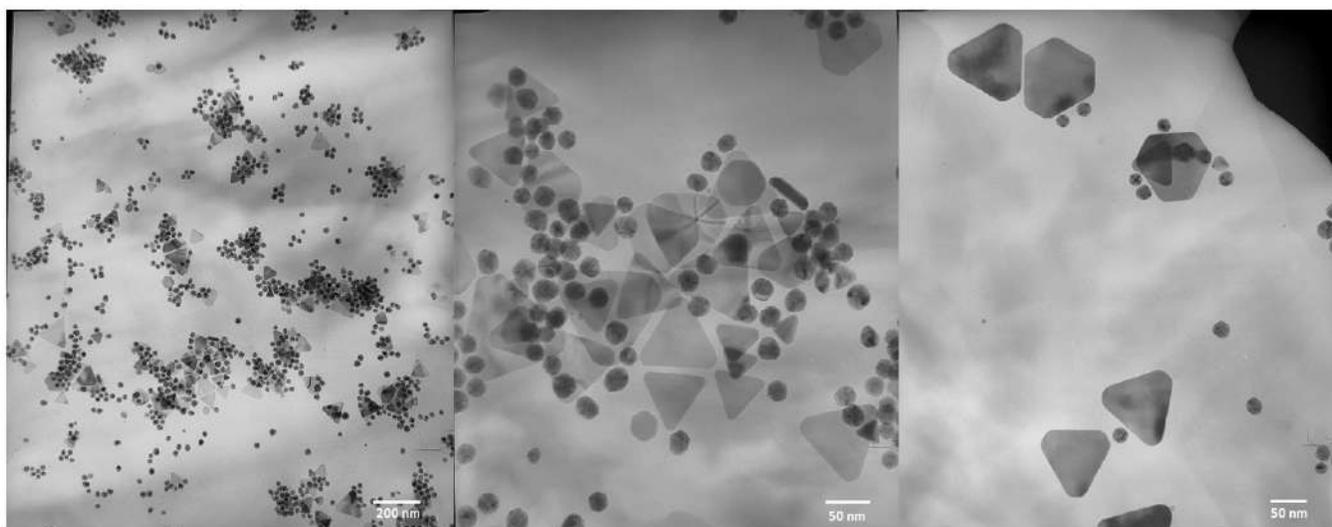


Figura 33. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Au utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

La Figura 34 corresponde al histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas de Au en el que se observa que existe mayor frecuencia de nanopartículas de 27 nm de tamaño, esta frecuencia se atribuye a las nanopartículas cuasi-esféricas.

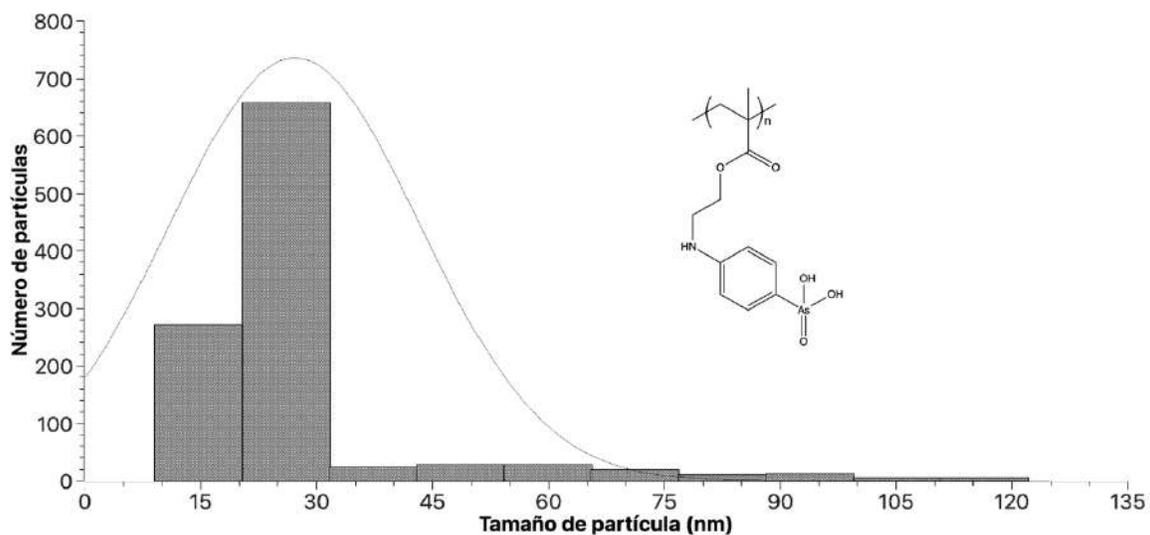


Figura 34. Histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas de Au utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

Con las imágenes obtenidas de TEM también se determinó el porcentaje de anisotropía provocado por la poli(*p*-arsobetaina). En la Figura 35 se observa un porcentaje de anisotropía del 13.93 % del cuál el 11.96 % corresponde a la formación de triángulos equiláteros truncos, mientras que el 1.97 % restante corresponde a la formación de hexágonos y pentágonos truncos en la muestra. El 86 % restante corresponde a las nanopartículas cuasi-esféricas de Au.

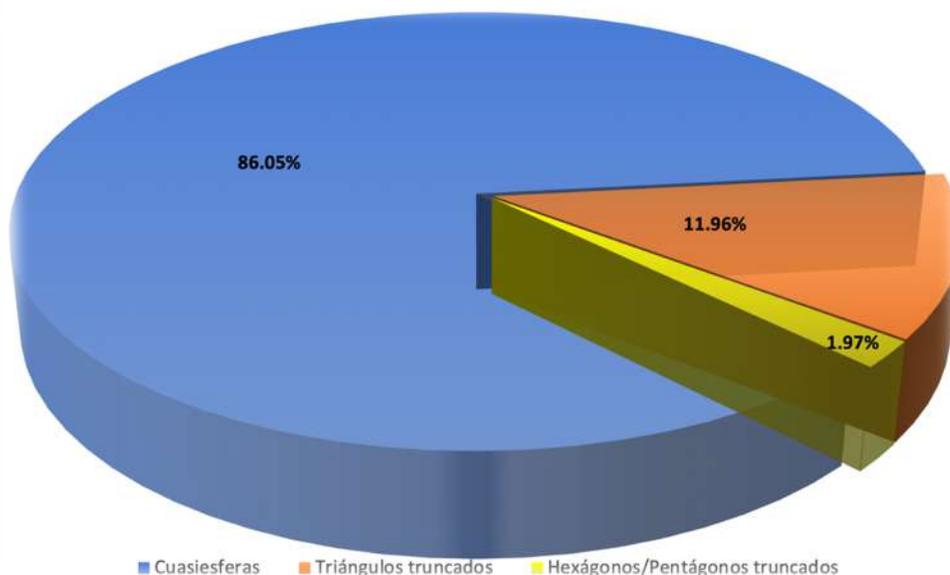


Figura 35. Gráfico de porcentaje de anisotropía en las nanopartículas de Au utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

#### 2.4.2 Nanoestructuras metálicas de Ag utilizando el polizwitterion *p*-arsobetaina

Cuando la síntesis de nanoestructuras de Ag fue realizada utilizando el polizwitterion *p*-arsobetaina, la solución inicialmente mostró ser incolora y durante las primeras 18 horas de reacción cambió a color naranja claro. La solución coloidal se monitoreo mediante UV-Vis (Figura 36), a las 24 horas de reacción ya mostraba una banda de RPS en  $\lambda=421$  nm, la banda fue ancha y se apreció en ella un hombro del lado derecho, tomando en cuenta el tiempo en el que se llevó a cabo la reducción de los iones de plata se deduce que el

polizwitterion *p*-arsobetaina es un agente reductor débil de iones  $\text{Ag}^{1+}$ . La intensidad de la banda incrementó progresivamente debido al incremento de la concentración de nanoestructuras de Ag en la solución coloidal. Después de 44 días, la intensidad máxima de la banda fue observada y las nanoestructuras permanecieron estables por varios meses.

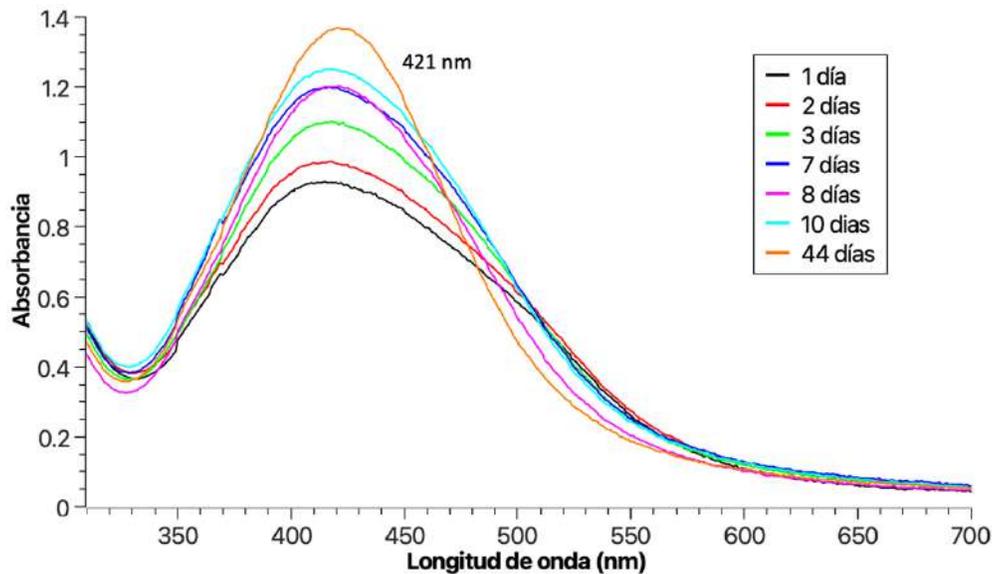


Figura 36. Espectro de UV-Vis de las nanoestructuras de Ag utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

Las imágenes de TEM (Figura 37) revelaron la obtención de nanoestructuras hexagonales 2D de Ag con un tamaño de entre 150 a 250 nm de longitud de apotema. No se encontró otro tipo de morfología en la muestra, el polizwitterion *p*-arsobetaina provocó el crecimiento anisotrópico de nanopartículas de Ag.

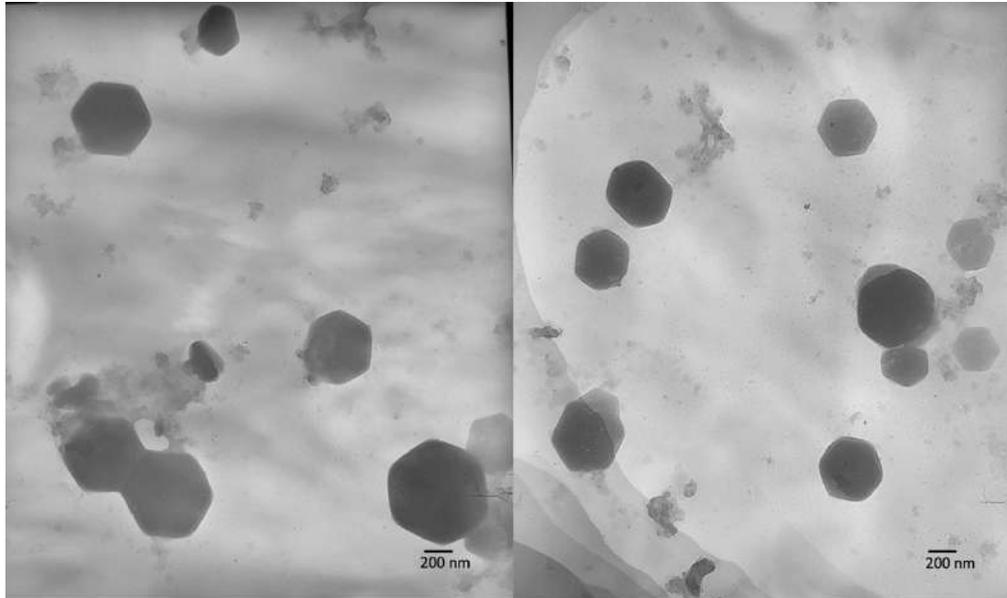


Figura 37. Imágenes de TEM de las nanoestructuras de Ag hexagonales utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

En la Figura 38 se muestra el gráfico de distribución de tamaño de la longitud de apotema de las nanoestructuras de Ag obtenidas con el polizwitterion *p*-arsobetaina. En el gráfico se aprecia que debido a la poca presencia de nanoestructuras hexagonales en las imágenes y a la variación en el tamaño de su apotema no se puede realizar una distribución de tamaño que determine el tamaño promedio obtenido en la muestra.

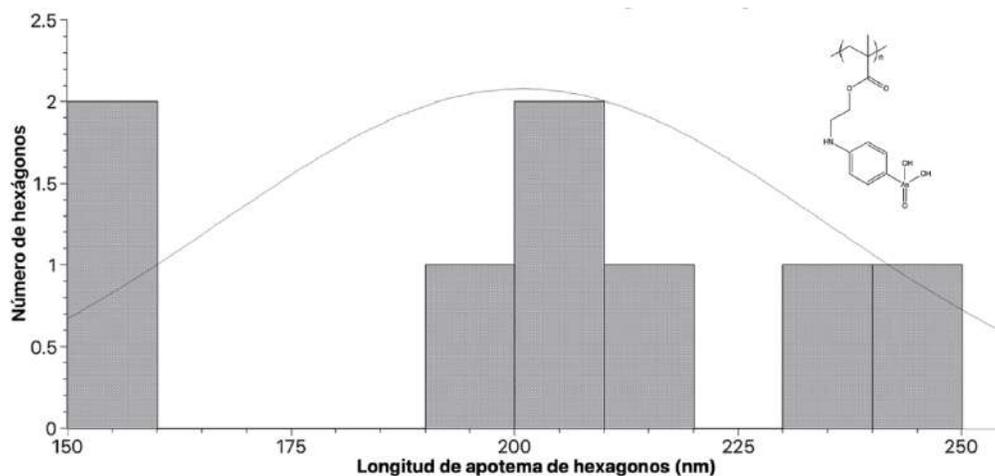


Figura 38. Histograma de distribución de tamaño de las nanoestructuras hexagonales de Ag utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

### 2.4.3 Nanopartículas metálicas de Au utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato)

La síntesis de nanopartículas de Au se llevó a cabo utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) como agente estabilizador y controlador de tamaño y forma y se utilizó  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor, la mezcla del polielectrolito con la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  inicialmente mostró un color amarillo translúcido, sin embargo, al momento de la adición del  $\text{NaBH}_4$  la solución se tornó color rosa translúcido en cuestión de segundos, esta coloración se intensificó con el paso del tiempo y permaneció estable. La solución coloidal se monitoreo mediante UV-Vis (Figura 39) a los 15 minutos de reacción ya mostraba una banda de RPS en  $\lambda=534$  nm. La estabilidad de la solución se debe a que el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) sirvió como agente estabilizador y controlador de tamaño y forma. La intensidad de la banda incrementó progresivamente debido al incremento de la concentración de nanopartículas de Au en la solución coloidal. A las 2,160 h, la intensidad máxima de la banda fue observada y las nanopartículas permanecieron estables por varios meses.

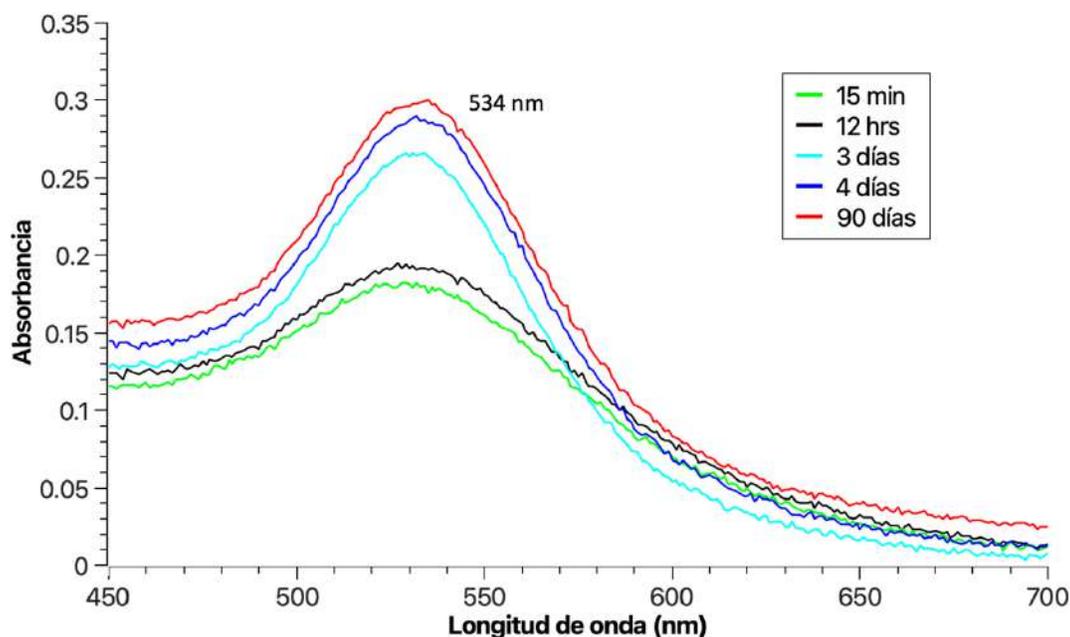
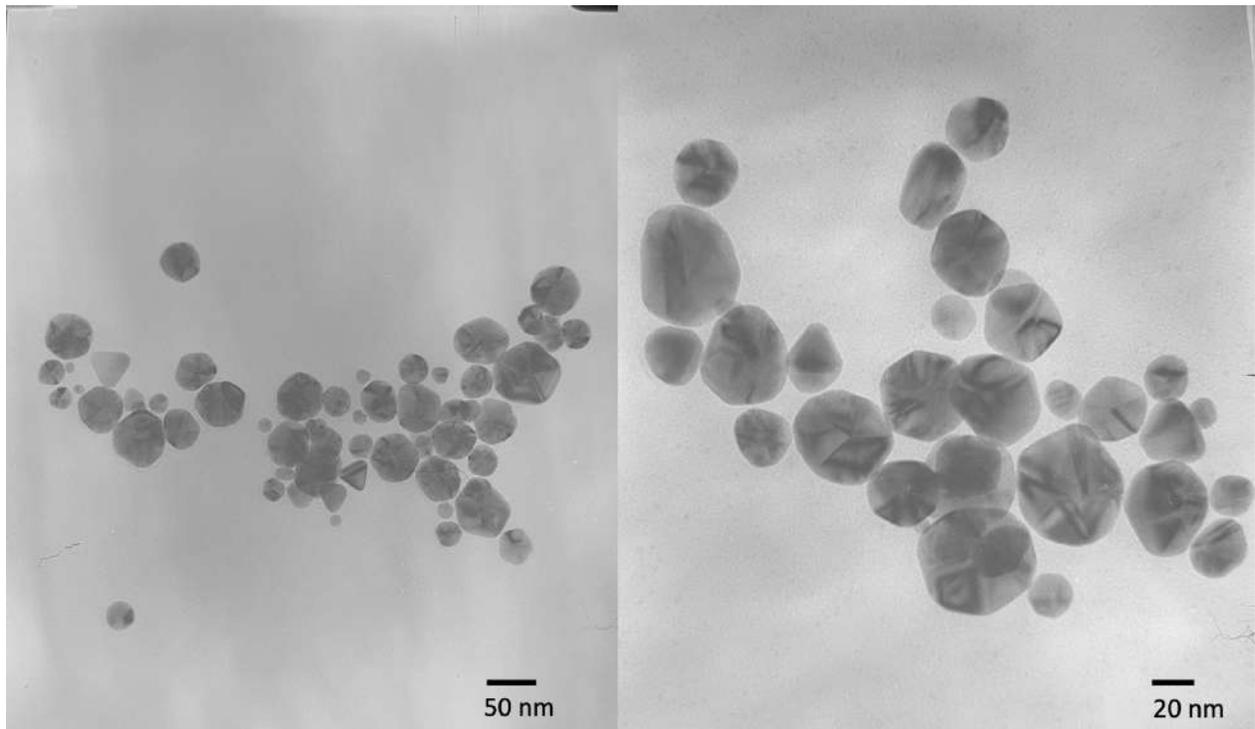


Figura 39. Espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

Las imágenes de TEM (Figura 40) revelaron la obtención de nanopartículas de Au con morfología de dodecaedros y decaedros de tamaño controlado. No se encontró otro tipo de morfología en la muestra, el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) provocó el crecimiento anisotrópico de nanopartículas de Au.



*Figura 40. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Au utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).*

La Figura 41 se muestra el gráfico de distribución del tamaño del diámetro de las nanopartículas de Au obtenidas con el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato). El tamaño promedio obtenido de las nanopartículas es de 33 nm mientras que la mayor cantidad de nanopartículas presentes en la muestra tiene un tamaño de entre 22 y 31 nm.

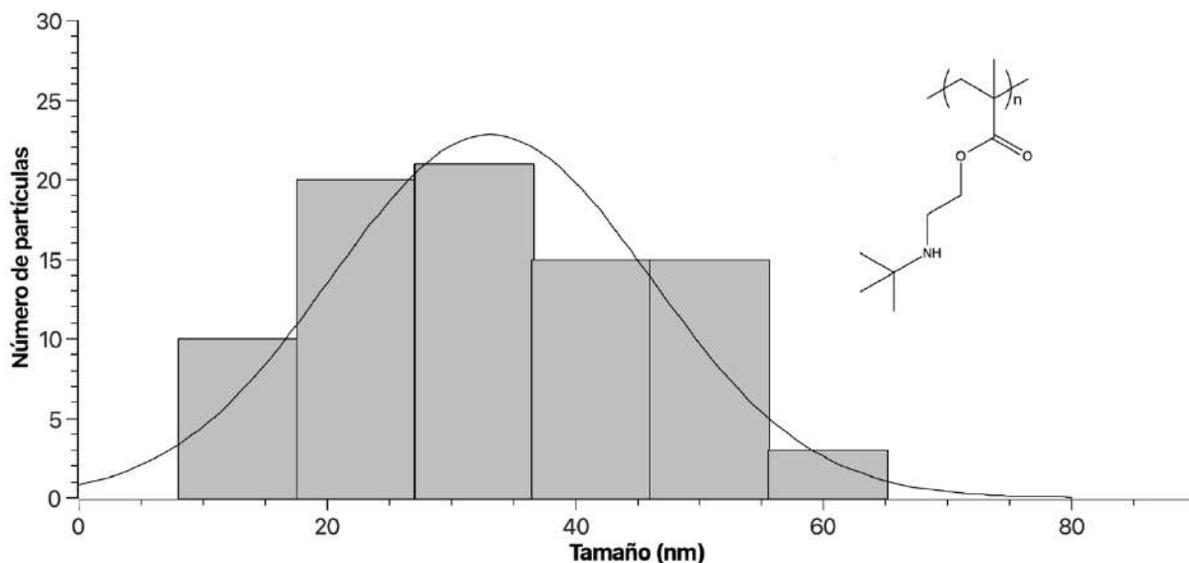


Figura 41. Distribución de tamaño de nanopartículas de Au utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmacetacrilato).

#### 2.4.4 Nanopartículas metálicas de Ag utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmacetacrilato)

Cuando la síntesis de nanoestructuras de Ag fue realizada utilizando el poli(2-(t-butilamino)etilmacetacrilato), la mezcla del polielectrolito con la sal de nitrato de plata mostró ser incolora y al momento de la adición de  $\text{NaBH}_4$  se torna color naranja translucido en cuestión de segundos. La solución coloidal se monitoreo mediante UV-Vis (Figura 42) a los 15 minutos de reacción ya mostraba una banda de RPS en 407 nm y una banda traslapada de lado derecho en 503 nm de longitud de onda, las bandas fueron anchas. La intensidad de la banda incrementó progresivamente debido al incremento de la concentración de nanoestructuras de Ag en la solución coloidal. Después de 70 días, la intensidad máxima de la banda fue observada y las nanoestructuras permanecieron estables por varios meses.

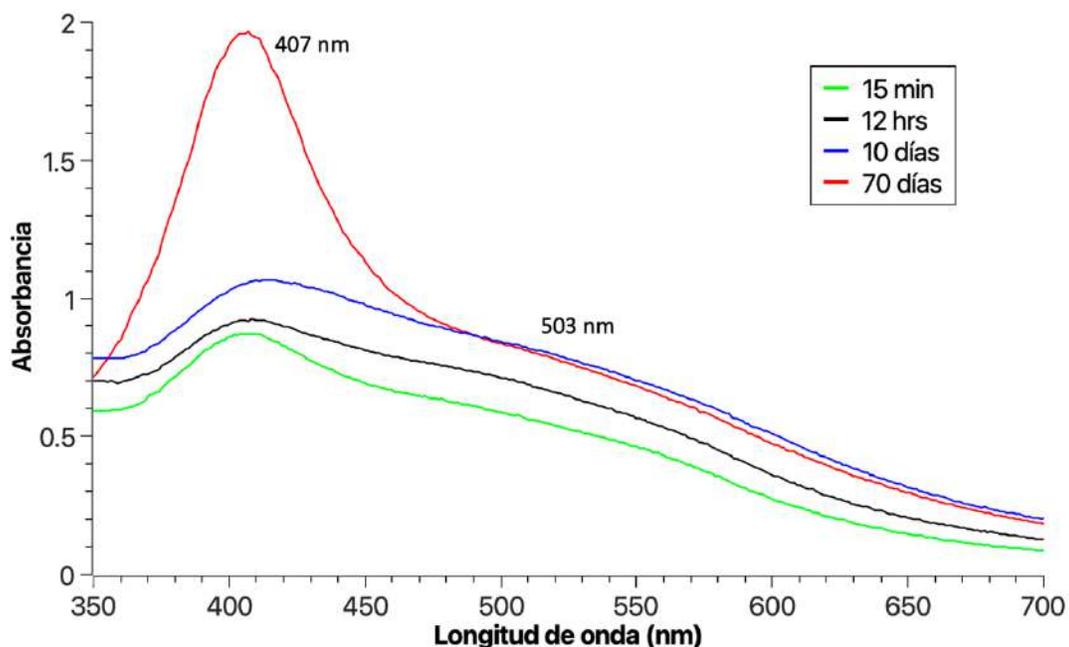


Figura 42. Espectro de UV-Vis de las nanopartículas de Ag utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

Las imágenes de TEM (Figura 43) revelaron la obtención de nanoestructuras de Ag de tamaño controlado con morfología de “cacahuete” [35] debido a la fusión de dos nanopartículas esféricas de Ag. No se encontró otro tipo de morfología en la muestra, el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato) provocó el crecimiento anisotrópico de nanopartículas de Ag.

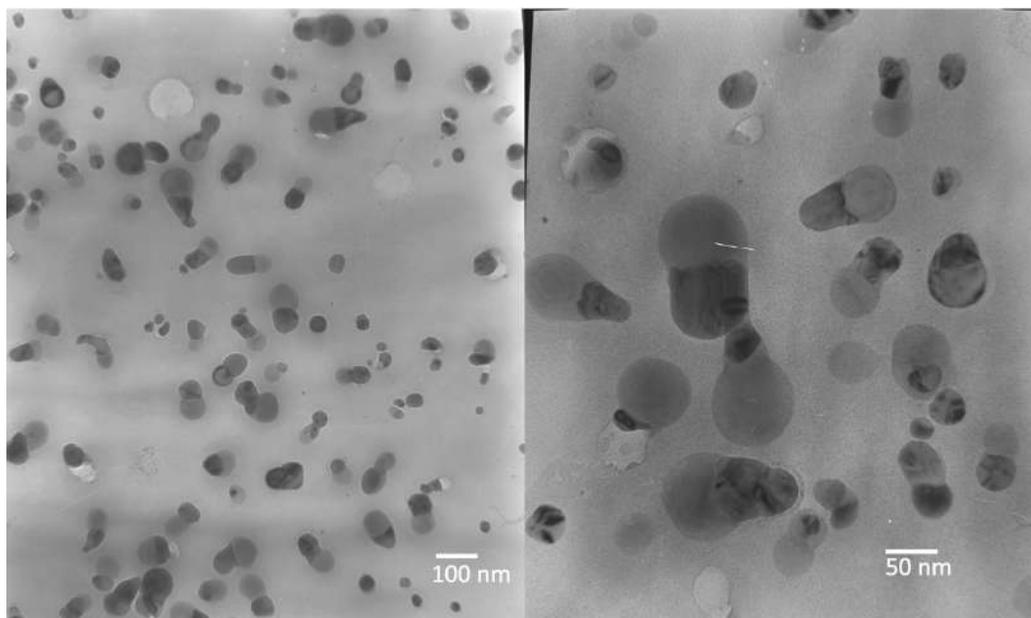


Figura 43. Imágenes de TEM de las nanoestructuras de Ag utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

La Figura 44 se muestra el gráfico de distribución del tamaño del largo de las nanoestructuras de Ag obtenidas con el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato). El tamaño promedio obtenido de las nanopartículas es de 69 nm mientras que la mayor cantidad de nanoestructuras presentes en la muestra tiene un tamaño de entre 40 nm.

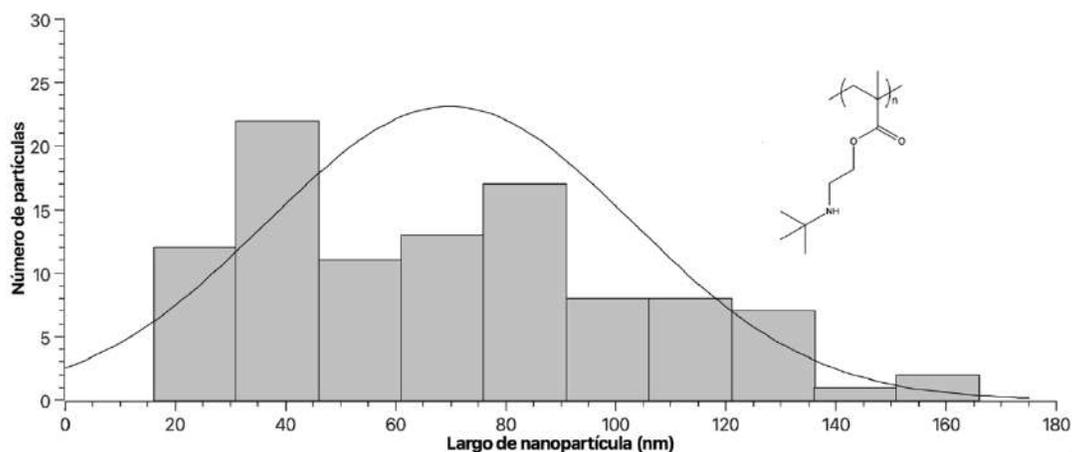


Figura 44. Distribución de tamaño de nanoestructuras de Ag utilizando el poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato).

## 2.5 Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de Au y nanoestructuras de Ag utilizando el polizwitterion *p*-arsobetaína, el cual es capaz de reducir los iones metálicos de Au<sup>3+</sup> y Ag<sup>1+</sup> así como estabilizar mediante efecto electro-estérico las nanopartículas y nanoestructuras formadas, por lo tanto es una alternativa para la síntesis verde de nanoestructuras metálicas. Las imágenes de TEM revelaron la obtención de nanopartículas de Au anisotrópicas con morfologías triangulares y esféricas como formas predominantes. Para el caso de Ag, las imágenes de TEM revelaron la obtención de nanoestructuras 2D hexagonales debido a que dos de sus dimensiones exceden los 100 nm en longitud.

Se sintetizaron nanopartículas de Au y nanoestructuras de Ag utilizando el polielectrolito polibásico poli(2-(*t*-butilamino)etilmetacrilato), este polielectrolito es solo agente estabilizador de nanopartículas metálicas, porque la reducción fue llevada a cabo por NaBH<sub>4</sub> durante la síntesis. Las imágenes de TEM revelaron la obtención de nanopartículas con forma de dodecaedros y decaedros de Au, mientras que para plata se reveló la obtención de nanoestructuras con forma de 'cacahuete' debido a la fusión de nanopartículas de Ag de morfología esférica.

La formación de nanopartículas metálicas de Au es fácilmente controlada en tamaño y en morfología en comparación con las nanoestructuras de Ag, esto se debe a que la reducción de iones metálicos de Au es más lenta lo que permite su nucleación y crecimiento más estable y a una menor velocidad, esto propicia un control en el tamaño y morfología, en cambio con Ag la reducción se lleva a cabo más rápido debido al estado de oxidación del ion metálico y su potencial de reducción, por lo que habrá más átomos de Ag cuando se lleve a cabo el proceso de nucleación y crecimiento, provocando una mayor velocidad en este y por lo tanto menor control en el tamaño de nanopartículas y nanoestructuras de Ag.

## **CAPÍTULO 3. Remoción de colorantes textiles utilizando polizwitteriones con grupos ácido arsónico y amina secundaria**

### **3.1 Marco teórico**

#### **3.1.1 Definición de agua residual**

Las aguas residuales son cualquier tipo de agua cuya calidad se ha visto afectada negativamente por la influencia humana. Esta además, no tiene valor directo de uso o producción por su calidad, cantidad o tiempo de disponibilidad [36].

#### **3.1.2 Aguas residuales de la industria textil**

En los países en desarrollo, alrededor del 90% de las aguas residuales se vierten en varios cuerpos de agua sin tratar, y alrededor de 2 millones de toneladas de desechos industriales, domésticos y agrícolas se vierten de manera similar en ríos o canales [37].

En la industria, los productos textiles generan una gran cantidad de sustancias contaminantes para el medio ambiente, debido a que la mayoría de los colorantes que se utilizan en su teñido son vertidos a las aguas residuales sin el adecuado tratamiento. La industria textil es la principal industria con mayor variedad de colorantes y aplicaciones y la producción anual de colorantes sintéticos alcanza hasta las 700.000 toneladas [38]. Se estima que hasta el 50% de los colorantes utilizados en la industria textil terminan en las aguas que se descargan de esta industria debido a la baja fijación en los tejidos [39]. Los colorantes textiles que actualmente se utilizan son de origen sintético y no son biodegradables. Por esta razón, se busca la forma de eliminar estos contaminantes, que se consideran persistentes. Por lo tanto, el agua residual debe someterse a procesos apropiados para que se degraden o se eliminen los colorantes antes de ser vertidos al medio ambiente.

#### **3.1.3 Colorantes textiles**

El proceso de fabricación textil consta de una serie de operaciones utilizando diversas materias primas como algodón, lana, fibras sintéticas y colorantes o tinturas. El agua residual líquida generada al final de varios procesos contiene una amplia variedad de

contaminantes, incluyendo sales inorgánicas, almidones, peróxidos, EDTA, surfactantes, enzimas, colorantes, metales y otros compuestos orgánicos [40]. Actualmente, en la industria se utilizan varios tipos de colorantes, que se dividen en dos categorías principales: colorantes y pigmentos. Los colorantes son solubles en agua y se definen como compuestos que proporcionan el color a las fibras independientemente de factores como la luz, la temperatura y el jabón [41].

### **3.1.4 Clasificación de los colorantes**

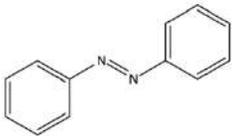
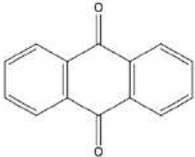
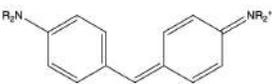
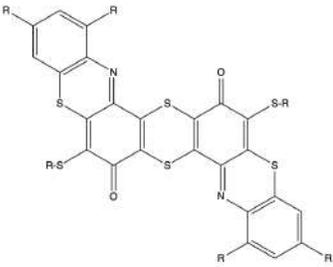
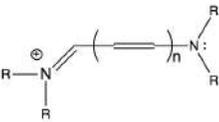
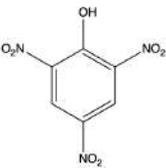
Como se mencionó anteriormente, actualmente hay una gran cantidad de colorantes comerciales en el mercado mundial. Hay muchos tipos de colorantes, podemos clasificarlos según su estructura química, pero también según el método de su uso en la industria.

#### **Clasificación química**

Este tipo de clasificación se puede apreciar en la Tabla 5, donde se agrupan los colorantes en orden prioritario, iniciando con los más importantes para el uso en la industria textil [42] y los grupos cromóforos (responsables del color).

Los colorantes más utilizados en la industria textil son los grupos azo, o colorantes azoicos, que destacan por estar formados por dos anillos aromáticos unidos a través de un doble enlace entre átomos de nitrógeno. Como la mayoría de los colorantes sintéticos, estos compuestos no son particularmente biodegradables, pero se ha demostrado que varias condiciones los vuelven completamente biodegradables [44-45].

Tabla 5. Clasificación de los colorantes y grupos cromóforos.

Familia	Grupo cromóforo	Descripción
Azoicos		<p>Este grupo de colorantes es el más importante de la industria textil y supone aproximadamente el 70% del volumen de colorantes orgánicos producidos en el mercado.</p>
Antraquinonas		<p>Son quinonas tricíclicas derivadas del antraceno y suelen contener uno o más grupos hidroxilo.</p>
Ftalocianina		<p>Estos colorantes consisten en cuatro grupos isoindol unidos por cuatro átomos de nitrógeno para formar un anillo de 16 átomos: ocho átomos de nitrógeno y ocho átomos de carbono, alternando con dobles enlaces alternados [43].</p>
Ion arilcarbonio		<p>Su estructura química esta conformada por dos o tres anillos aromáticos.</p>
Sulfuro		<p>Un grupo de colorantes que son completamente insolubles en agua, pero solubles por reducción. Disponible en una gama de colores bajos y apagados.</p>
Polimetino		<p>Se dividen en colores neutros. Al final de su cadena, tienen un grupo donador y un grupo atractor de densidad de electrones.</p>
Nitro		<p>De forma aislada, son un grupo de pigmentos leuco. Debido a la inclusión de auxocromos débiles, se absorbe muy cerca del rango visible y adquiere un tinte amarillento.</p>

### Clasificación por su método de aplicación

En la industria textil existen muchos tipos de fibras (lana, algodón, nylon, poliéster, etc.) que se tiñen de diferentes formas debido a su capacidad y grado de fijación del color. En la Tabla 6 se clasifican los métodos de aplicación del color según el tipo de tejido [46]:

*Tabla 6. Clasificación de los colorantes por su método de aplicación.*

<b>Tipo</b>	<b>Fibras</b>	<b>Método de aplicación</b>	<b>Grupos cromóforos</b>
Ácidos	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel	Normalmente se utiliza en baños de color neutros a ácidos.	Azo, antraquinona, trifenilmetano, nitro y nitroso
Básicos	Papel, poliacrilonitrilos, nylon, poliéster y seda	Para ser utilizados en baños de colorantes básicos	Azo, trimetilmetano, antraquinona
Directos	Algodón, rayón, piel y nylon	Inmersión de la fibra en un baño con un electrolito. Forman puentes de hidrógeno.	Azo
Dispersos	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos	En forma coloidal con altas temperaturas y presión. Unión del colorante por interacciones dipolares	Azo, antraquinona y nitro
Mordaz	Lana, piel y algodón	Aplicado en conjunto con sales de Cr	Azo y antraquinona
Reactivos	Algodón, lana, seda y nylon	Los grupos del colorante reaccionan con los grupos funcionales de la fibra para enlazarse covalentemente	Azo y antraquinona

Desde la síntesis de los primeros colorantes se han producido alrededor de 10,000 colorantes, de los cuales el 30% son colorantes azoicos, y como se muestra en la tabla

anterior, este grupo de colorantes es el más utilizado en la industria textil. Aumentar el uso de colorantes aumenta la necesidad de uso del agua, porque el proceso de fijación del colorante en el tejido se lleva a cabo en un medio acuoso. La producción de 1 kg de textil requiere aproximadamente 200 L de agua [47]. Se estima que hasta el 50% de los colorantes utilizados en la industria textil acaban en las aguas vertidas del sector industrial por su baja fijación en los tejidos [48].

### **3.2.5 Métodos para el tratamiento de aguas residuales textiles**

Tradicionalmente, se utilizan diferentes métodos en el tratamiento físico-químico para la decoloración de las aguas residuales textiles. Sin embargo, hay otras opciones disponibles según el tipo de colorante que se elimine. Los procesos y/o tecnologías utilizadas para el tratamiento de colorantes en aguas residuales son las siguientes:

**Coagulación-floculación:** se basa en la adición de polielectrolitos o floculantes inorgánicos (sales de hierro o aluminio), que junto con las moléculas colorantes forman flóculos, facilitando su eliminación por sedimentación. La eficiencia de eliminación es alta, pero se formarán lodos en el proceso y deben ser tratados. El mejor rendimiento se obtiene utilizando un exceso de coagulante, aunque esto aumenta la concentración de contaminantes en el efluente.

**Proceso de Fenton:** los colorantes se oxidan en condiciones ácidas mediante una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo de Fenton). El radical  $\cdot\text{OH}$ , que es activo, es el responsable de la oxidación; se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un ambiente ácido. Los radicales hidroxilo oxidan los colorantes, los compuestos formados se precipitan con iones de hierro y compuestos orgánicos. Esta alternativa tiene varias ventajas: se pueden lograr altas tasas de blanqueo cuando los reactivos involucrados están en altas concentraciones, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas de oxidación y no hay limitaciones de transferencia de masa por ser un sistema homogéneo. Sin embargo, sus principales desventajas son los costos asociados con el tratamiento de lodos (produce grandes

cantidades de lodos delgados, por lo que es difícil de sedimentar) y los costos de los reactivos (adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Ozonización:** utiliza el alto poder oxidante del ozono para destruir las moléculas del colorante. La reacción de oxidación es rápida, se puede manejar un alto caudal, no se producen residuos líquidos ni lodos, el efluente es incoloro y la DQO es baja. Sin embargo, se debe probar la toxicidad del efluente porque los compuestos producidos son en algunos casos más tóxicos que el colorante original. Otra gran desventaja de la ozonización es la vida media corta del ozono, lo que afecta significativamente el costo del proceso. Se ha observado que cuando la producción de ozono se complementa con la adición de peróxido de hidrógeno, se logra un aumento significativo tanto en la velocidad como en la eficiencia de separación.

**Tecnología de membrana:** permite la separación eficiente de moléculas de colorante y otros compuestos más grandes que el tamaño de poro de la membrana seleccionada. Se utilizan principalmente membranas de ósmosis inversa y nanofiltración. Con este procedimiento se pueden tratar grandes volúmenes de aguas residuales de forma continua y con un alto grado de separación. El agua residual es de excelente calidad y puede ser reutilizada en la mayoría de los casos. Las principales desventajas de estos métodos son la formación de residuos con altas concentraciones de contaminantes y la dificultad y costo del reemplazo de la membrana.

**Adsorción:** Dentro de todos los procesos que existen para la concentración de colorantes y iones metálicos uno de los más útiles y prácticos es la adsorción la cual es un fenómeno de superficie que consiste en la acumulación de átomos, iones o moléculas en una determinada superficie y tiene como resultado la formación de una película sobre dicha superficie. Existen dos tipos de adsorción dependiendo de si la acumulación se debe a fuerzas atractivas físicas (Fisorción) o a fuerzas análogas al enlace químico (Quimisorción). La quimisorción puede darse debido a atracciones coulómbicas, coordinadas o covalentes. Las principales características de la quimisorción son las siguientes: es de naturaleza específica, es decir, involucra sitios activos, tiene como resultado la formación de monocapa y el adsorbato puede perder su identidad.

**Adsorción con carbones activados:** El carbón activado es uno de los materiales más estudiados para la adsorción de colorantes textiles. Además de ser altamente eficiente, el carbón activado es un material económicamente accesible porque se puede preparar a partir de residuos vegetales ricos en celulosa y lignina. Se ha reportado la obtención de carbones activados a partir de diferentes residuos vegetales como tallo de brócoli, cáscara de tuna, semillas de zapote blanco y fibra de agave [49-50] Por otro lado, las propiedades del carbón activado como su área superficial específica y su estabilidad química hacen de este material un sustrato interesante para la preparación de materiales compuestos enfocados en la misma aplicación. Por ejemplo, se ha reportado el material compuesto por la combinación del carbón activado de semilla de zapote negro y un polielectrolito con grupos ácido fosfónico, el resultado de la combinación de ambos materiales es la gran área superficial específica del carbón y la capacidad de intercambio iónico del polielectrolito [20].

## **3.2 Antecedentes**

### **3.2.2 Polielectrolitos como materiales adsorbentes**

Como se mencionó anteriormente la adsorción es uno de los métodos más utilizados para la eliminación de colorantes textiles debido a su bajo costo y sencillez. Varios estudios han demostrado que diversos polielectrolitos tienen una mayor capacidad de adsorción que los adsorbentes tradicionales y son una alternativa al carbón activado o las resinas orgánicas sintéticas. Se ha estudiado sobre el uso de polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos de ácido sulfónico para la adsorción de tintes textiles catiónicos. Los resultados muestran que estos polielectrolitos y macroelectrolitos tienen una alta capacidad de adsorción y también pueden usarse como floculantes para colorantes textiles en aguas residuales [51]. Los polielectrolitos pueden adsorber colorantes textiles debido a su capacidad de intercambio iónico, y los colorantes son atraídos electrostáticamente a la superficie de los polielectrolitos. Además de los grupos de ácido sulfónico, se pueden incorporar al polímero otros grupos funcionales para obtener polielectrolitos con propiedades adsorptivas. Normalmente, los ácidos carboxílicos

y las aminas cuaternarias son los grupos funcionales presentes en las resinas de intercambio iónico y los materiales adsorbentes.

Los materiales poliméricos están comenzando a reemplazar al carbón activado para la eliminación de contaminantes como los colorantes textiles en aguas residuales debido a sus propiedades químicas y la facilidad con que se sintetizan. Por ejemplo, se ha reportado que el ácido polimetacrílico mostró una capacidad de adsorción de 169.64 mg·g<sup>-1</sup> para el colorante azul de metileno y de 102 mg·g<sup>-1</sup> para el colorante amarillo básico 28 [52].

También se ha estudiado la capacidad de adsorción de los grupos de ácido fosfónico para la remoción de contaminantes orgánicos y/o iones metálicos. Los polianfolitos de clorhidrato de ácido [(dialilamino)propil]fosfónico y cloruro de *N,N*-dialil-1-[6(bifenil-4iloxi)]hexilamonio se han sintetizado mediante copolimerización para atrapar iones metálicos tóxicos y contaminantes orgánicos. Los resultados de la adsorción mostraron una eliminación del 80 % del colorante azul de metileno. Además, el material tiene una eficiencia notable en la adsorción competitiva de colorantes y mezclas de Hg(II) [53].

Se ha reportado el uso de polielectrolitos con grupos tetrazol para la remoción de colorantes textiles. El grupo tetrazol es ácido y se usa comúnmente como un isómero de ácidos carboxílicos en química médica, también puede participar en procesos de intercambio iónico, es capaz de adsorber colorantes catiónicos obteniendo valores superiores a 150 mg·g<sup>-1</sup>, por lo cual sus propiedades adsortivas son similares a las de las resinas de intercambio iónico comunes [54].

El uso de polianfolitos ha adquirido mayor interés por la presencia de grupos ácidos y básicos en su estructura lo que permite la interacción con especies cargadas positiva y negativamente. Se ha estudiado el uso de polianfolitos que contienen en su estructura grupos sulfonato y amino capaces de remover porcentaje cercanos al 90 % de colorantes catiónicos y hasta un 99 % en colorantes aniónicos. Este polianfolito se obtuvo por modificación química del quitosano [54].

### 3.3 Desarrollo experimental

#### 3.3.1 Preparación de los polizwitteriones como materiales adsorbentes

Se prepararon dos polizwitteriones como materiales adsorbentes los cuales fueron sintetizados mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato) introduciendo el grupo *p*-aminofenil arsónico y *o*-aminofenil arsónico constituyendo así dos arsobetaínas, como se describió en el capítulo 1. Las arsobetaínas obtenidas se trituraron y tamizaron para obtener un tamaño de partícula en el rango de 74-250  $\mu\text{m}$  (mallas 200 y 60).

### 3.4 Caracterización de los materiales adsorbentes

#### 3.4.1 Densidad aparente

La densidad aparente de un cuerpo es la masa contenida en una unidad de volumen, incluidos los espacios porosos + vacíos y espacios entre partículas. La densidad aparente se expresa en  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Para determinarla, el material adsorbente se coloca en un recipiente de volumen conocido, en este caso un matraz volumétrico de  $1 \text{ cm}^3$ . El material se distribuye uniformemente, se compacta en el matraz y se determina su masa. La densidad aparente se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\rho = m/V \quad (1)$$

Donde  $\rho$  es la densidad en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $m$  la masa del material adsorbente en gramos y  $V$  el volumen ocupado por el material en  $\text{cm}^3$ .

#### 3.4.2 Punto de carga cero $\text{pH}_{\text{pzc}}$

El punto de carga cero PZC se define como el valor de pH en el que la carga total de las partículas superficiales en el material adsorbente es neutra, es decir, el número de cargas positivos y negativos es igual. Para determinar el punto de carga cero, en 11 frascos con tapa provistos con un agitador magnético cada uno se colocaron 25 mL de solución de NaCl 0.01 M, se ajustó el pH entre 2 a 6 con HCl 0.1 N y para el rango de 7 a 11 con

NaOH 0.1 N. Posteriormente se añadió a cada frasco una muestra de 0.075 g del material, se taparon y mantuvieron en agitación a temperatura ambiente por 48 horas. Finalmente, se midió el pH y se determinó el  $pH_{pzc}$  graficando los valores de  $pH_{final}$  vs  $pH_{inicial}$  en la intersección con la línea  $pH_{final} = pH_{inicial}$ . Este parámetro es muy valioso para determinar la afinidad específica de un adsorbente particular por un adsorbato en particular.

### **3.4.3 Análisis FT-IR**

Los grupos funcionales presentes en los polizwitteriones fueron identificados mediante espectroscopía FT-IR como se muestra en el Capítulo 1. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Frontier con accesorio universal de muestra ATR.

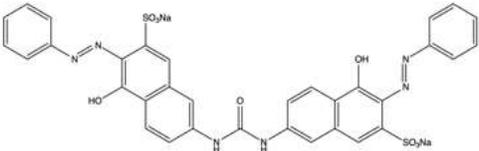
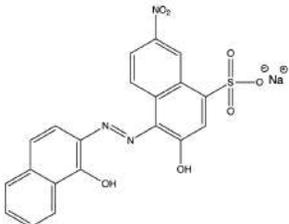
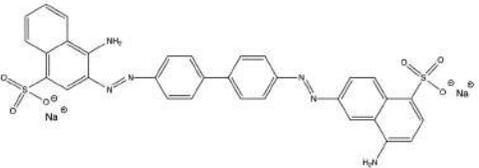
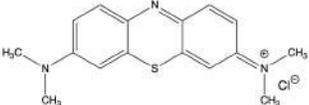
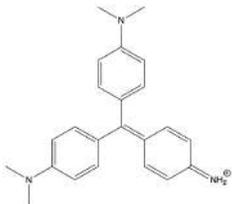
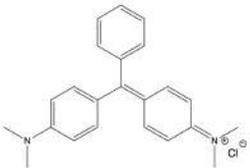
### **3.4.4 Análisis termogravimétrico TGA**

La estabilidad térmica de los polizwitteriones se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA). Las mediciones se realizaron entre 25 y 800 °C en un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851<sup>e</sup> de Mettler-Toledo con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> y una velocidad de flujo de N<sub>2</sub> de 80 cm<sup>3</sup>/min. En la sección de Análisis termogravimétrico TGA del capítulo 1 se muestran los resultados y discusión.

## **3.5 Selección de colorantes**

Los polizwitteriones estudiados en este capítulo contienen dentro de su estructura grupos ácido arsónico y amina secundaria. Los grupos ácido arsónico poseen carácter aniónico mientras que los grupos amina secundaria son de carácter catiónico. Ambos grupos fueron introducidos mediante la modificación química del poli(2-bromoetil metacrilato). El carácter anfótero de este tipo especial de polielectrolitos permite tanto la interacción con especies cargadas positivamente como con especies cargadas negativamente.

Tabla 7. Colorantes seleccionados y sus características principales.

Colorante (colour index)	Estructura	Clave (colour index)	Peso molecular (g/mol)	Carácter	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Curva de calibración (mg/L)	R <sup>2</sup>
Naranja difenilo (naranja directo 26) C.I. 29150		DO26	756.67	Aniónico	410	$C = \frac{Abs}{0.0407}$	0.9991
Negro de eriocromo (NeT)		NeT	461.38	Aniónico	530	$C = \frac{Abs}{0.0281}$	0.9919
Rojo congo		RC	696.69	Aniónico	498	$C = \frac{Abs}{0.0639}$	0.9979
Azul de metileno (C.I. 52015)		BB9	319.85	Catiónico	664	$C = \frac{Abs}{0.1981}$	0.994
Violeta básico (C.I. 42555)		BV3	344.48	Catiónico	590	$C = \frac{Abs}{0.2723}$	0.9972
Verde malaquita		Verde básico 4	482.64	Catiónico	615	$C = \frac{Abs}{0.2113}$	0.9903

Por lo antes mencionado, para el estudio de la adsorción de colorantes textiles se seleccionaron 3 colorantes básicos: violeta básico (BV3), verde malaquita y azul básico

(BB9). Estos colorantes poseen grupos catiónicos que pueden interactuar electrostáticamente con los grupos ácido arsónico de los polizwitteriones. También se seleccionaron colorantes ácidos: rojo congo (RC), negro de eriocromo (NeT) y naranja directo (DO26), estos colorantes poseen grupos aniónicos que pueden interactuar con los grupos amina secundaria presentes en la estructura de los polizwitteriones. La Tabla 7 muestra las estructuras químicas de estos colorantes y sus principales características.

### 3.5.1 Curvas de calibración de colorantes

Para analizar cuantitativamente la adsorción de colorantes en la solución ideal, se creó una curva de calibración para cada colorante analizado. Las curvas de calibración se calculan a partir de la absorbancia ( $A$ ) de soluciones con concentraciones de 200 a 2000 mg/L. Las ecuaciones correspondientes se muestran en la Tabla 7. Las mediciones de absorción se realizaron en la región visible del espectro electromagnético usando un espectrofotómetro HACH modelo DR5000. Para cada solución, se eligió la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) como longitud de onda de detección.

Debido a que los coeficientes de absorptividad molar de los colorantes son muy elevados, no se realizaron mediciones directas sobre las soluciones. Se realizaron diluciones utilizando el factor  $F_{diluci\acute{o}n}$  para cada una de las nuevas soluciones, expresado como:

$$F_{diluci\acute{o}n} = \frac{V_t}{V_a} \quad (2)$$

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  $A_{diluci\acute{o}n}$  por su factor de dilución  $F_{diluci\acute{o}n}$ .

$$A_{real} = A_{diluci\acute{o}n} * F_{diluci\acute{o}n} \quad (3)$$

### 3.5.2 Adsorción estática de colorantes

La adsorción de colorantes aniónicos y catiónicos utilizando los polizwitteriones se realizó en condiciones estáticas. En un vial de vidrio se colocaron 0.05 g de material adsorbente y posteriormente se añadieron 10 mL de solución de colorante con una concentración de 300 mg/L, obteniendo una relación entre la masa del adsorbente y el volumen de solución (m/V) de 5 mg/mL. En el caso de los colorantes catiónicos se adicionaron 1.1 mL de solución de NaOH  $1 \times 10^{-3}$  M para favorecer el intercambio iónico de los grupos ácidos en los polizwitteriones. La mezcla se agitó por 12 horas con un agitador orbital Scientific modelo CVP-2000P a temperatura ambiente. Posteriormente, las mezclas se mantuvieron en reposo a 25 °C hasta completar un tiempo de contacto de 48 horas. Al término de este tiempo se determinó por espectrofotometría la concentración de colorante en fase líquida.

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

$$\alpha = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (4)$$

Donde  $C_i$  representa la concentración inicial de colorante (mg/L),  $C_t$  es la concentración en un tiempo  $t$  (mg/L),  $m$  es la masa del adsorbente (g) y  $V$  es el volumen de la solución (L).

El porcentaje de adsorción fue determinado mediante la ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \times 100 \quad (5)$$

### 3.5.3 Construcción de isotermas de adsorción

La capacidad máxima de adsorción de colorante de los polizwitteriones se determinó mediante la construcción de las isotermas de adsorción. Se prepararon soluciones de cada uno de los colorantes con una concentración de 200, 500, 800, 1100, 1400, 1700 y 2000 ppm. La adsorción se realizó de acuerdo al procedimiento seguido para la adsorción estática de los colorantes empleando una proporción m/V (adsorbente/adsorbato) de 5 mg/mL. La concentración de colorante en el medio líquido fue analizada por espectrofotometría. A partir del análisis de los datos obtenidos se generó una curva de capacidad de adsorción ( $a$ ) en función de la concentración de equilibrio ( $C_{eq}$ ), correspondiente a la isoterma de adsorción.

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

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

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) una vez que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. El modelo de Langmuir describe la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas que cubren la superficie del adsorbente, asumiendo que la adsorción ocurre en lugares específicos y uniformes en la superficie del adsorbente y que las fuerzas intermoleculares disminuyen rápidamente con la distancia desde la superficie adsorbida. El modelo también asume que todos los sitios activos de adsorción son energéticamente equivalentes [55]. Los parámetros  $a_m$  y  $K_L$  fueron calculados a partir de la forma lineal de la ecuación de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m} \quad (7)$$

Utilizando esta expresión, se construyó una gráfica de  $C_{eq}/\alpha$  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 ( $\alpha_m$ ) según la siguiente ecuación:

$$a_m = \frac{1}{m} \quad (8)$$

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

$$K_L = \frac{1}{b a_m} \quad (9)$$

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

En este trabajo se considera que la isoterma de adsorción está ajustada a la ecuación de Langmuir cuando el cuadrado del coeficiente de correlación de transformación lineal ( $R^2$ ) es mayor que 0.9900.

## 3.6 Resultados y discusión

### Caracterización de los materiales adsorbentes

#### 3.6.1 Densidad aparente

Las densidades aparentes obtenidas de los materiales adsorbentes se muestran en la Tabla 8

Tabla 8. Densidad aparente de los materiales adsorbentes.

<b>Adsorbente</b>	<b>Poli(<i>p</i>-arsobetaina)</b>	<b>Poli(<i>o</i>-arsobetaina)</b>
$\rho_{aparente}$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.6627	0.687

Los dos poli(arsobetainas) presentan densidad aparente similar, sin embargo, es mayor la densidad aparente del poli(*o*-arsobetaina). Esto puede atribuirse a que la síntesis del poli(*o*-arsobetaina) se llevó a cabo en proporción 1:1 en peso del polímero precursor con respecto al ácido *o*-aminofenil arsónico. La síntesis del poli(*p*-arsobetaina) se llevó a cabo en proporción 1:2 en peso del ácido *p*-aminofenil arsónico con respecto al polímero precursor, por lo que el poli(*p*-arsobetaina) tendrá una menor modificación química y como consecuencia una menor densidad aparente debido a que hay menos unidades constitucionales modificadas químicamente en el polímero precursor.

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

En la Tabla 9 se muestran los valores del punto de carga cero de los materiales adsorbentes.

Tabla 9. Punto de carga cero  $pH_{pzc}$  de los materiales adsorbentes.

<b>Adsorbente</b>	<b>Poli(<i>p</i>-arsobetaina)</b>	<b>Poli(<i>o</i>-arsobetaina)</b>
$pH_{pzc}$	11.86	3.14

Los polizwitteriones sintetizados tienen los mismos grupos funcionales ácidos y básicos presentes en su estructura, la diferencia entre ellos radica en la posición del grupo ácido arsónico con respecto a la amina secundaria. El poli(*p*-arsobetaína) tiene un punto de carga cero de 11.86 lo cual indica que predomina el carácter básico en él, esto se atribuye a que está más disponible el grupo amina secundaria en la estructura del polizwitterion, la cual está estéricamente menos impedida por la posición *para* del arsónico con la amina. Por su parte el poli(*o*-arsobetaína) tiene un punto de carga cero de 3.14 lo que le otorga un carácter ácido, debido a la cercanía entre grupo amina secundaria y ácido arsónico pueden llevarse a cabo interacciones que generen un ciclo entre los dos grupos funcionales a través de puentes de hidrogeno, dejando disponible a uno de los grupos -OH del ácido arsónico para interactuar.

## **Aplicación de los polizwitteriones como adsorbentes de colorantes textiles**

### **3.6.3 Adsorción estática de colorantes textiles**

Los procesos de adsorción para los dos materiales adsorbentes y los seis colorantes estudiados se cuantificaron mediante los siguientes parámetros: adsorción de colorante por masa adsorbente ( $a_m$ ) que se muestra en la Tabla 10 (página 101) y porcentajes de adsorción en la Figura 45.

La Figura 45 muestra el porcentaje de adsorción obtenido usando los polizwitteriones en una solución ideal con una concentración inicial de 300 mg/dm<sup>3</sup>. El poli(*p*-arsobetaína) presentó afinidad por ambos tipos de colorantes, catiónicos y aniónicos, el mayor porcentaje de adsorción obtenido con los colorantes catiónicos fue de 93.62% con el colorante BV3, con los colorantes Verde malaquita y BB9 se obtuvieron porcentajes superiores al 80%. La discrepancia en el porcentaje de adsorción de los colorantes catiónicos es atribuida al grado de modificación química del poli(*p*-arsobetaína) y al impedimento estérico generado en la interacción entre las moléculas de los colorantes con el poli(*p*-arsobetaína). El porcentaje de adsorción de colorantes aniónicos utilizando el poli(*p*-arsobetaína) fue del 90.98% con el colorante rojo congo y con los colorantes DO26 y negro de eriocromo el porcentaje de remoción fue del 50-60%.

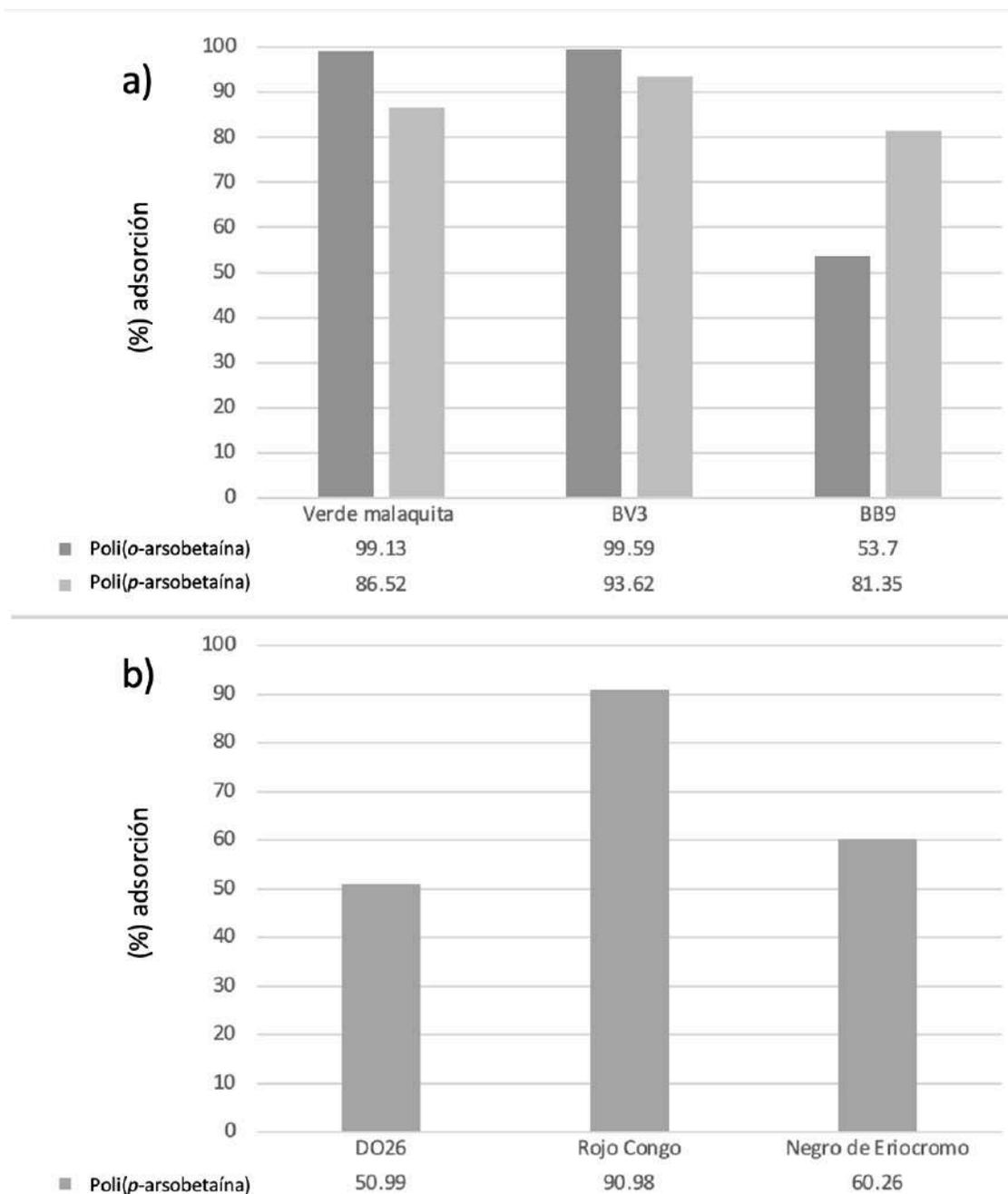


Figura 45. Porcentajes de remoción de colorantes textiles utilizando los polizwitteriones como materiales adsorbentes.

El poli(o-arsobetaina) no presenta afinidad por los colorantes de tipo aniónico razón que se atribuye a la fuerte interacción que presentan el grupo amina secundaria y ácido arsónico por la posición *orto* en el anillo aromático (Figura 46). Sin embargo, los porcentajes de adsorción de los colorantes catiónicos utilizando el poli(o-arsobetaina)

fueron superiores al 99% en el caso del colorante verde malaquita y BV3, mientras que para el colorante BB9 el porcentaje de remoción fue del 53%, la diferencia atribuida al impedimento estérico en el polizwitterion por la posición *orto* que genera menor interacción del colorante con el grupo ácido arsónico, los porcentajes de remoción obtenidos con colorantes catiónicos corroboran el punto de carga cero obtenido para el poli(*o*-arsobetaína)

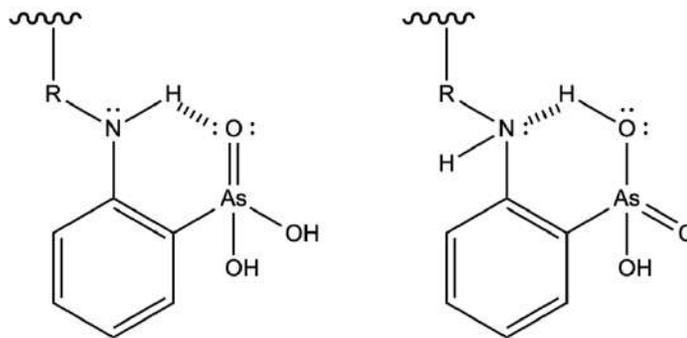


Figura 46. Interacción puentes de hidrogeno entre los grupos amina secundaria y ácido arsónico en el poli(*o*-arsobetaína).

### 3.6.4 Construcción de isotermas de adsorción

En la Tabla 10 se muestran los valores de  $a_m$ ,  $K_L$  y  $R^2$ . Los valores de  $R^2$  mayores a 0.9900 indican que las isotermas se ajustan al modelo de Langmuir, en este caso las 9 isotermas se ajustan al modelo de Langmuir. En todos los casos se observó que los colorantes fueron adsorbidos en cantidades variables en mg/g de adsorbente. En el caso del poli(*p*-arsobetaína) la mayor cantidad de adsorción fue de 196.07 mg/g para el colorante catiónico verde malaquita, mientras que en el caso de colorantes aniónicos la mayor cantidad adsorbida fue de 108.69 mg/g para el colorante rojo congo, en particular con este colorante se aprecia un valor de  $R_L$  de 31.90 que nos indica que el proceso no es favorable debido a que la fuerza de interacción entre el polizwitterion y el colorante es muy baja. Sin embargo el resultado experimental es muy interesante debido a que con este colorante en particular la acción del polizwitterion hacia el colorante fue generar la coagulación-floculación. La adición del polizwitterion provocó la desestabilización de las partículas coloidales del colorante propiciando que estas tiendan a unirse por

interacciones electrostáticas entre sí y con el zwitterion formando coágulos o flóculos. La formación de coágulos es favorecida por la débil interacción entre el colorante y el zwitterion. Estas interacciones se rompen y se forman con facilidad provocando la desestabilización de los colorantes en solución y favoreciendo la coagulación.

Para el poli(*o*-arsobetaina) la mayor cantidad adsorbida fue de 434.78 mg/g para el colorante BV3. La variación en la cantidad adsorbida de ambos polizwitteriones se atribuye a la disponibilidad de los grupos ácido y básicos en la estructura, por el impedimento estérico que generan las posiciones *orto* y *para*, además puede deberse al grado de modificación química de los polielectrolitos y a la afinidad química del polielectrolito con el tipo de colorante utilizado.

Tabla 10. Parámetros de Langmuir.

Adsorbente	Colorante	$a_m$ (mg/g)	$K_L$ (dm <sup>3</sup> /mg)	$R^2$	$R_L$
<b>Poli(<i>p</i>-arsobetaina)</b>	DO26 (aniónico)	20.87	0.0689	0.998	0.0126-0.00049
	NeT(aniónico)	69.44	0.0115	0.9923	0.0354-0.00059
	Rojo Congo (aniónico)	108.69	0.0014	0.9903	31.90-0.00067
	BV3 (catiónico)	85.47	0.0138	0.9932	0.0138-0.0006
	BB9 (catiónico)	129.87	0.0010	0.9903	0.1787-0.00074
	Verde malaquita (catiónico)	196.07	0.0527	0.9936	0.01195-0.00063
<b>Poli(<i>o</i>-arsobetaina)</b>	BV3 (catiónico)	434.78	0.000051	0.9986	0.8558-0.0159
	BB9 (catiónico)	108.69	0.00502	0.9942	0.0504-0.00068
	Verde malaquita (catiónico)	277.77	0.00024	0.9627	0.9184 - 0.0021

Las Figuras 47 y la 48 muestran las isotermas de adsorción de los colorantes aniónicos utilizando el poli(*p*-arsobetaina). Los puntos representan los datos

experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. En todos los casos los colorantes son adsorbidos en cantidades variables debido a la naturaleza de los polizwitteriones, así como a la fuerza con la que se genera la interacción entre polizwitterion-colorante, generalmente los valores de  $K_L$  fueron muy bajos. Con el colorante aniónico rojo congo se obtiene una capacidad de la monocapa de 120 mg/g, se observa una tendencia superior al comportamiento ideal esto derivado del efecto de coagulación que generó el polizwitterion en la interacción con este colorante en particular. Con los colorantes negro de eriocromo y naranja directo 26 se aprecia el ajuste al modelo de Langmuir. Para el colorante negro de eriocromo se obtiene una capacidad de la monocapa de 70 mg/g mientras que para el colorante naranja directo 26 de 20 mg/g utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

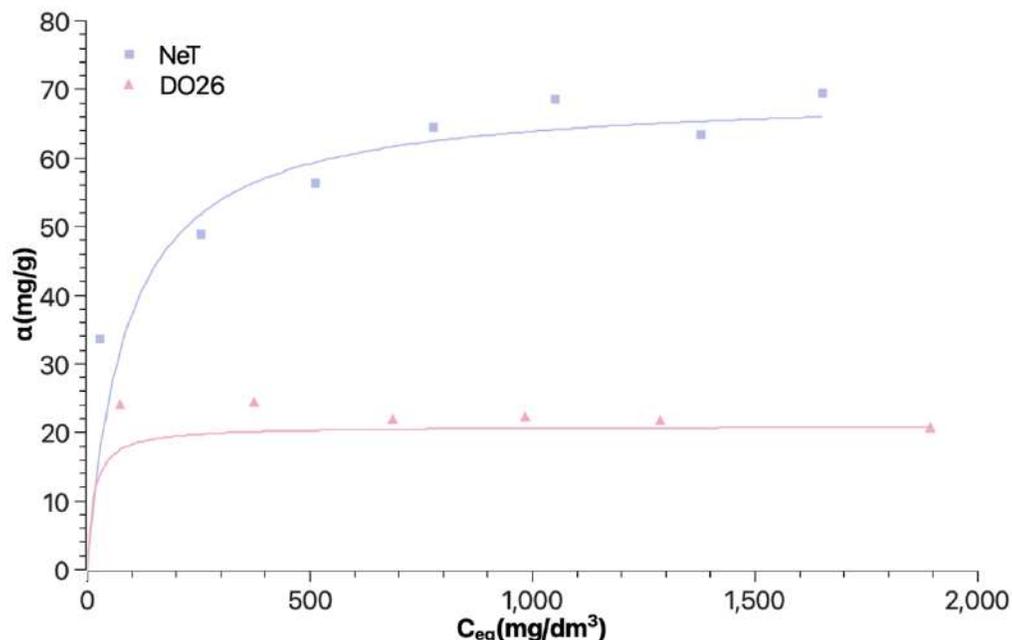


Figura 47. Isotermas de adsorción de colorante NeT y DO26 utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

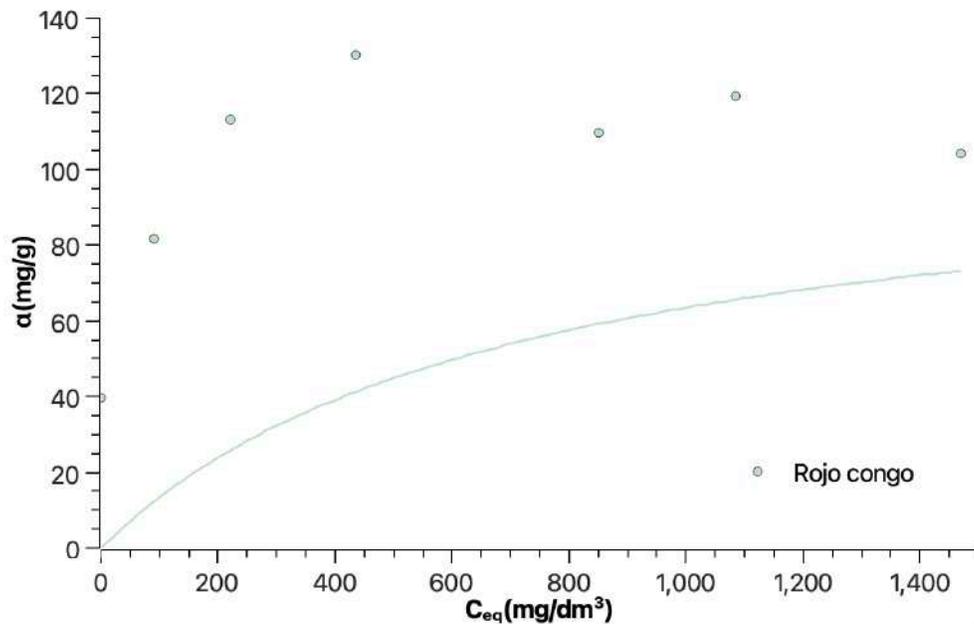


Figura 48. Isoterma de adsorción del colorantes rojo congo utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

En la Figura 49 se muestra la isoterma adsorción de colorantes catiónicos utilizando la poli(*p*-arsobetaina). Con el colorante BV3 se obtiene una capacidad de la monocapa de 70 mg/g de adsorbente. Para los colorantes verde malaquita y BB9 el comportamiento experimental no se ajusta al modelo ideal esto se atribuye al propio valor de  $K_L$  en la Tabla 10 de parámetros de Langmuir, dado que se obtienen valores muy bajos y por lo tanto la fuerza de interacción entre el colorante y el polizwitterion es bajo provocando un proceso de adsorción y desorción a la vez. Además, de que al momento de la interacción electrostática existirá repulsión entre los grupos amina secundaria del polizwitterion con los grupos básicos del colorante.

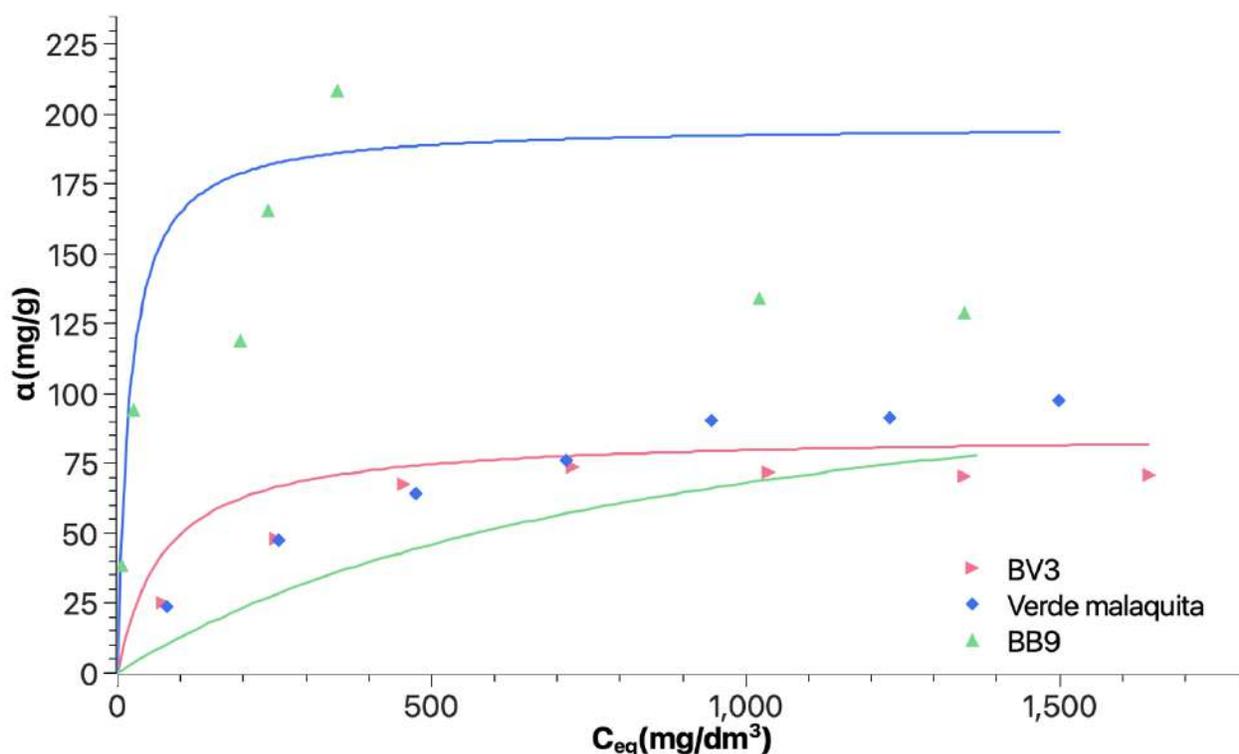


Figura 49. Isotermas de adsorción de los colorantes BV3, verde malaquita y BB9 utilizando el poli(*p*-arsobetaina).

La Figura 50 muestra las isotermas de adsorción de los colorantes BB9 y verde malaquita utilizando la poli(*o*-arsobetaina), se observa que al colorante BB9 muestra un ajuste experimental al modelo ideal obteniendo un valor de capacidad de la monocapa de 100 mg/g de adsorbente. Para el colorante verde malaquita se observa un comportamiento experimental superior al ideal con un valor de  $\alpha$  de 250 mg/g.

La Figura 51 muestra la isoterma del colorante BV3 utilizando la poli(*o*-arsobetaina) apreciando un comportamiento experimental superior al ideal, esto se debe al valor obtenido de  $K_L$  en el ajuste a la ecuación de Langmuir de este colorante. Se obtuvo un valor de la capacidad de la mono capa de al menos 350 mg/g de adsorbente.

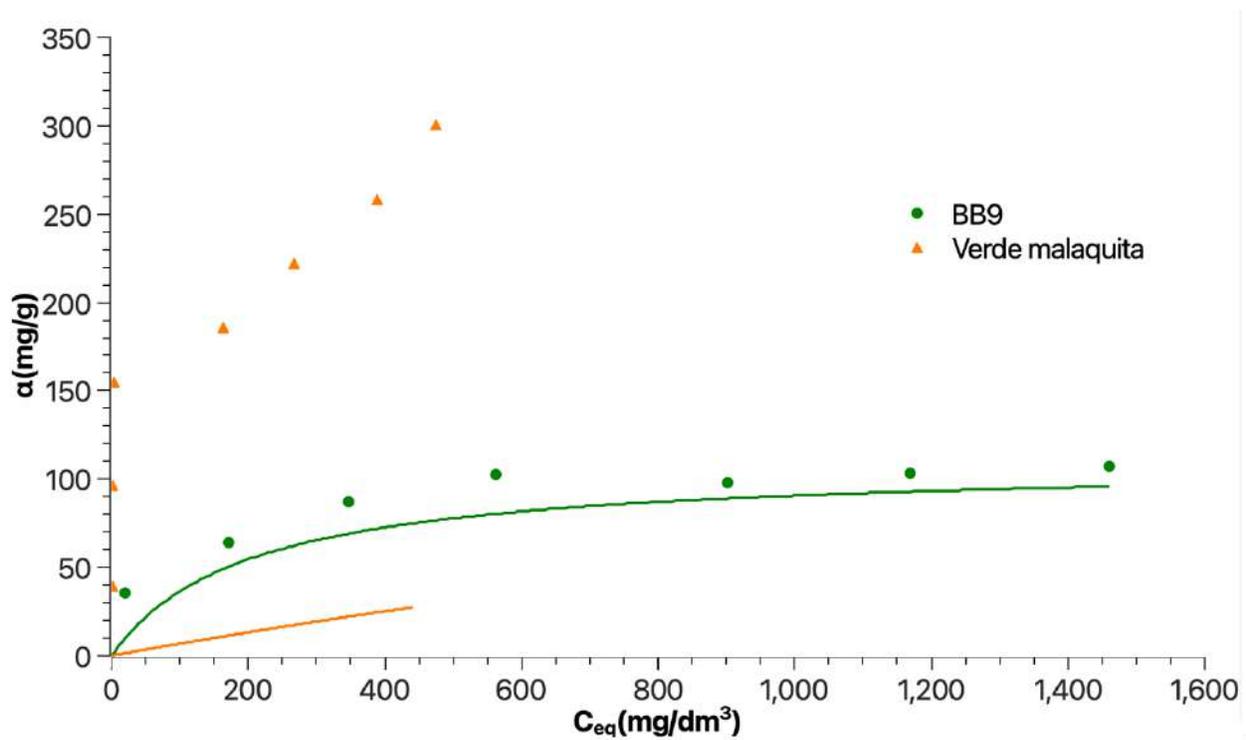


Figura 50. Isothermas de adsorción de los colorantes BB9 y verde malaquita utilizando el poli(o-arsobetaina)

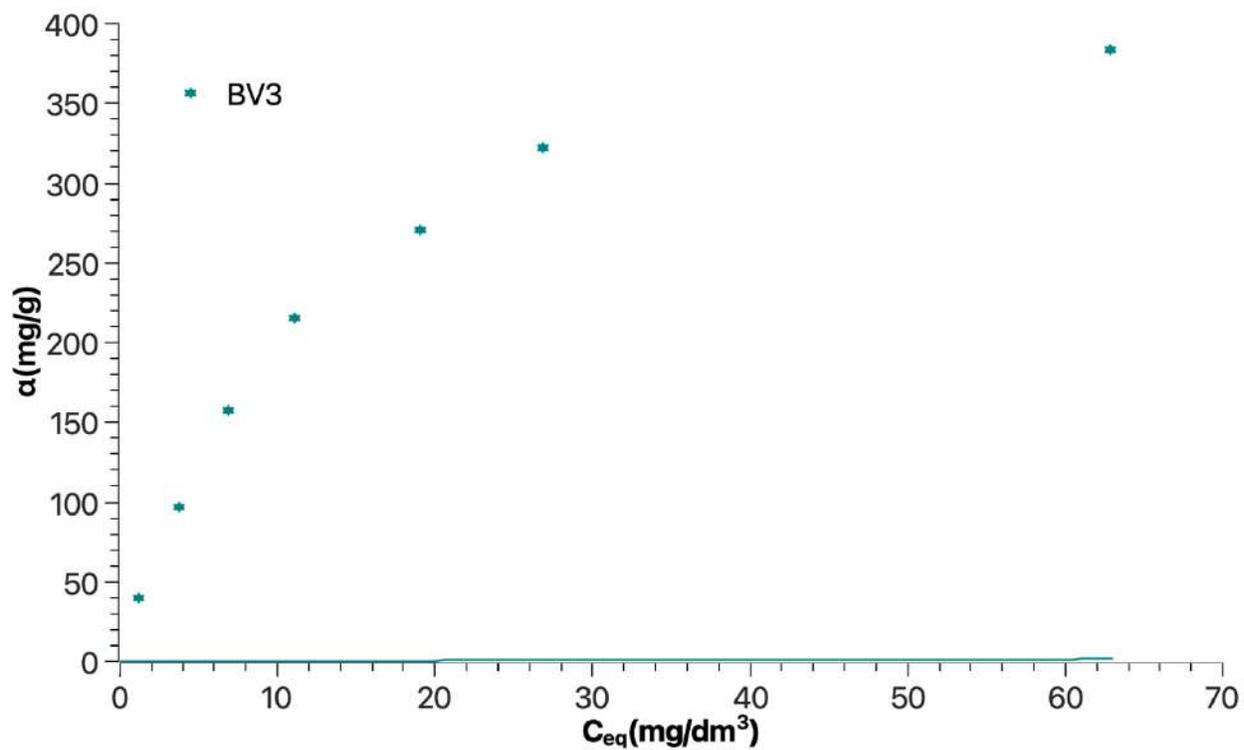


Figura 51. Isotherma de adsorción del colorante BV3 utilizando el poli(o-arsobetaina).

### 3.6.5 Análisis FT-IR de los materiales adsorbentes posterior al proceso de adsorción

Se realizó la caracterización mediante FT-IR de los materiales adsorbentes posterior a la adsorción de colorantes textiles, con el objetivo de analizar las interacciones polielectrolito-colorante. Se analizaron los espectros superponiendo el espectro del material adsorbente puro y del material adsorbente-colorante, identificando las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de los grupos funcionales en los cuales se generan las interacciones entre el polielectrolito y colorante, es decir, las bandas de los grupos amina secundaria y ácido arsónico.

En la Figura 52 se muestra el espectro FT-IR del poli(*o*-arsobetaína) con el colorante verde malaquita. En el espectro se identificaron las bandas debidas al modo de vibración  $\nu$  O-H en  $3400\text{ cm}^{-1}$  en la cual se aprecia una clara disminución en el porcentaje de transmitancia con respecto al poli(*o*-arsobetaína) puro. La disminución de los modos de vibración O-H se debe a la interacción de los  $\text{O}^-$  con los grupos amina terciaria del colorante verde malaquita. Las bandas de absorción debidas al modo de vibración  $\nu$  As-O en  $885\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu$  As=O en  $745\text{ cm}^{-1}$  muestran también una disminución en el porcentaje de transmitancia debido a la interacción de los grupos ácido arsónico del poli(*o*-arsobetaína) con el colorante catiónico. Se espera que entre el grupo amina secundaria y colorante existan también atracciones de tipo coulombicas y por lo tanto se aprecia una disminución en las bandas debidas a los modos de vibración N-H.

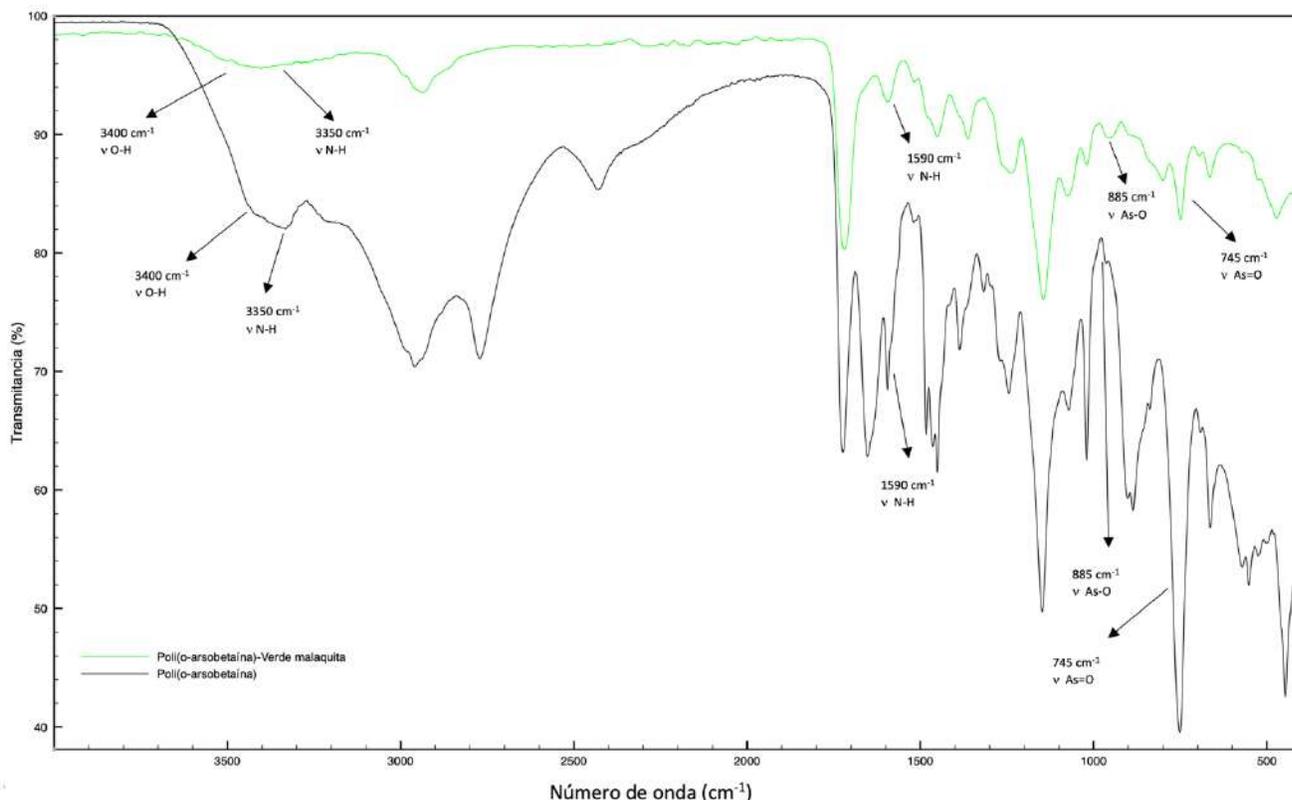


Figura 52. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina)-verde malaquita después de la adsorción.

La Figura 53 muestra el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina) después del proceso de adsorción del colorante catiónico azul básico 9. Debido a la naturaleza del colorante las interacciones del polielectrolito-colorante se llevaron a cabo a través de los grupos ácido arsónico, este hecho se corrobora mediante el espectro FT-IR, en el espectro podemos apreciar la banda en  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración  $\nu\text{ O-H}$  con una disminución considerable después del proceso de adsorción, el intercambio iónico se lleva a cabo a través de los grupos  $\text{-OH}$ . Las bandas de absorción debida al modo de vibración  $\nu\text{ As-O}$  en  $885\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu\text{ As=O}$   $745\text{ cm}^{-1}$  experimentan también una disminución debido a las interacciones electrostáticas entre el colorante y polizwitterion. Las bandas debidas al modo de vibración  $\nu\text{ N-H}$  en  $3350$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$  no se ven tan afectadas por el efecto en la disminución del porcentaje de transmitancia debido a que la interacción no se lleva a cabo con la amina secundaria, sino con el ácido arsónico.

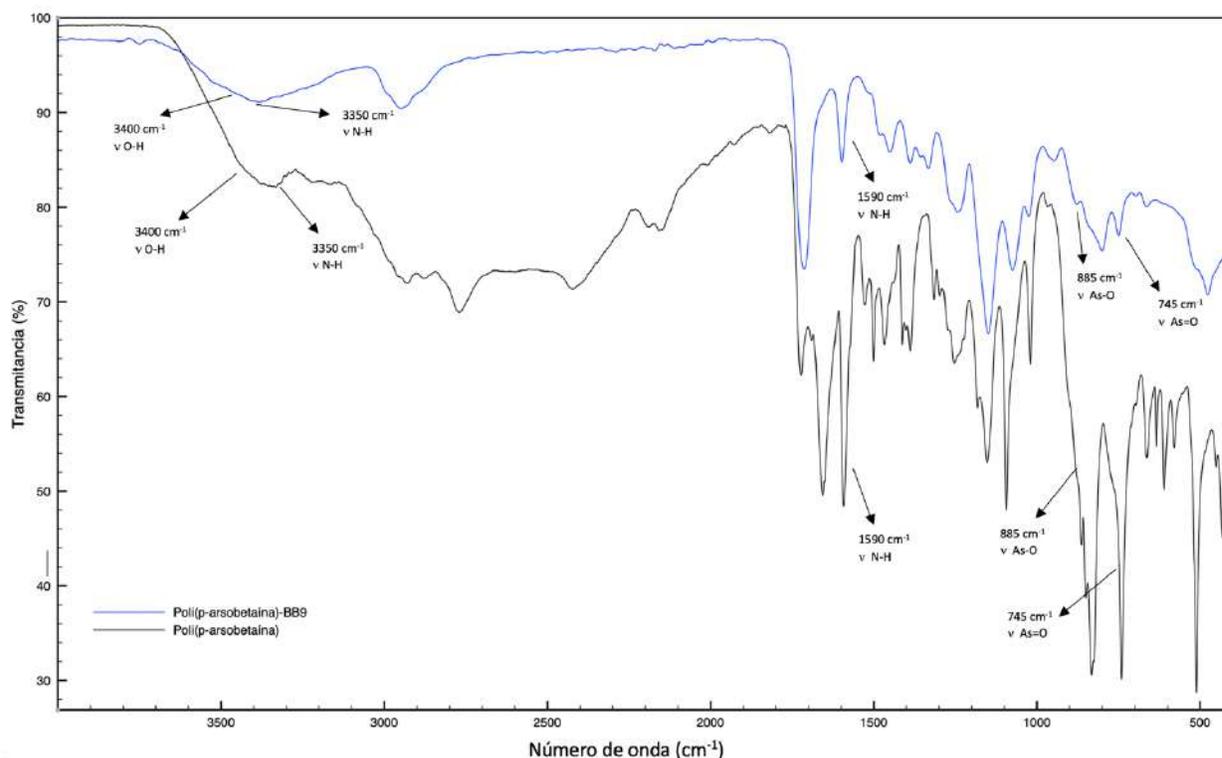


Figura 53. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(*p*-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(*p*-arsobetaina)-BB9 después de la adsorción.

En la Figura 54 se muestra el espectro FT-IR del poli(*p*-arsobetaina) con el colorante DO26, debido a que el colorante es ácido las interacciones se van a llevar a cabo con los grupos amina secundaria. En el espectro se observa la disminución de las bandas de absorción debidas a los modos de vibración  $\nu$  N-H que se encuentran en  $3350\text{ cm}^{-1}$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas correspondientes al ácido arsónico en  $885\text{ cm}^{-1}$  y  $745\text{ cm}^{-1}$  también experimentan un efecto que resulta en una disminución de la transmitancia, esto se atribuye a las interacciones electrostática y de tipo coulómbicas que puede experimentar el polizwitterion con el colorante.

Comparando las Figuras 53 del poli(*p*-arsobetaina) en la adsorción del colorante básico BB9 y la Figura 54 del poli(*p*-arsobetaina) en la adsorción del colorante ácido DO26, es muy notoria la evidencia en el porcentaje de transmitancia de la banda en  $1590\text{ cm}^{-1}$  debida al modo de vibración  $\nu$  N-H comprobando de este modo el intercambio iónico

que se lleva a cabo entre los grupos ácidos y básicos del polizwitterion con los colorantes estudiados.

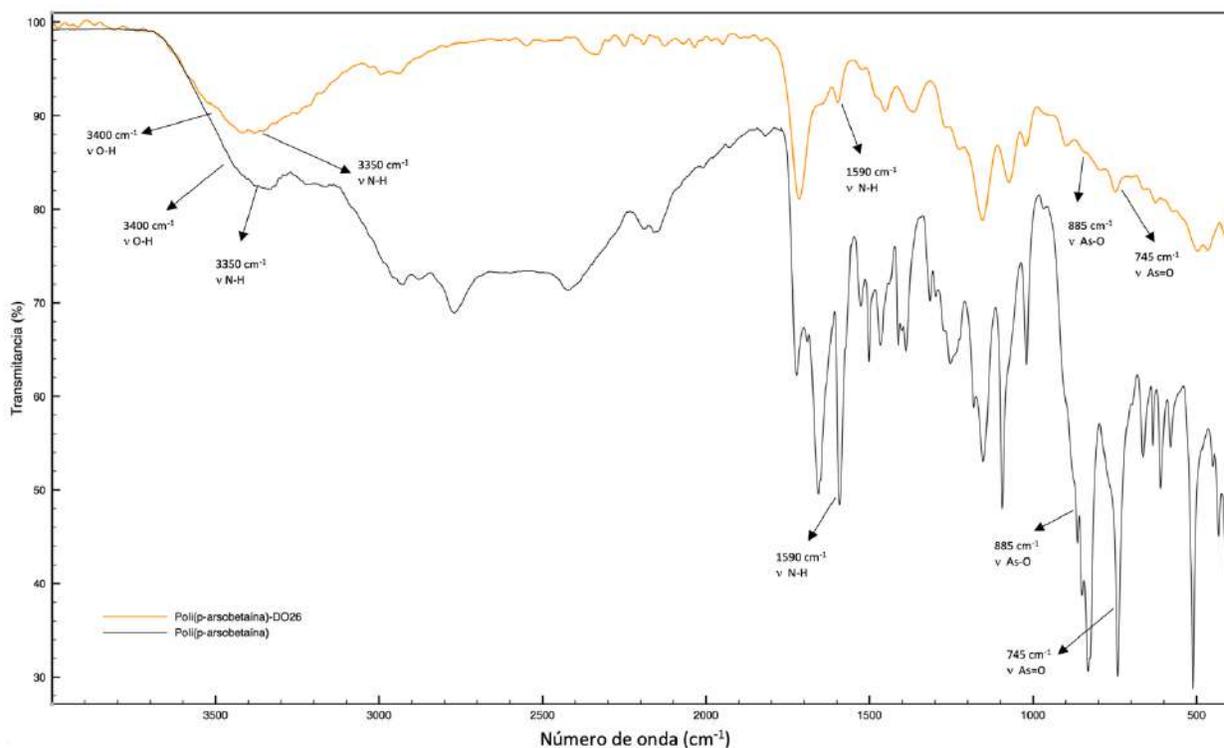


Figura 54. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina)-DO26 después de la adsorción.

Los espectro de FT-IR de comparación de los demas colorantes con los dos poli(arsobetainas) se presentan en los Anexos 1-6.

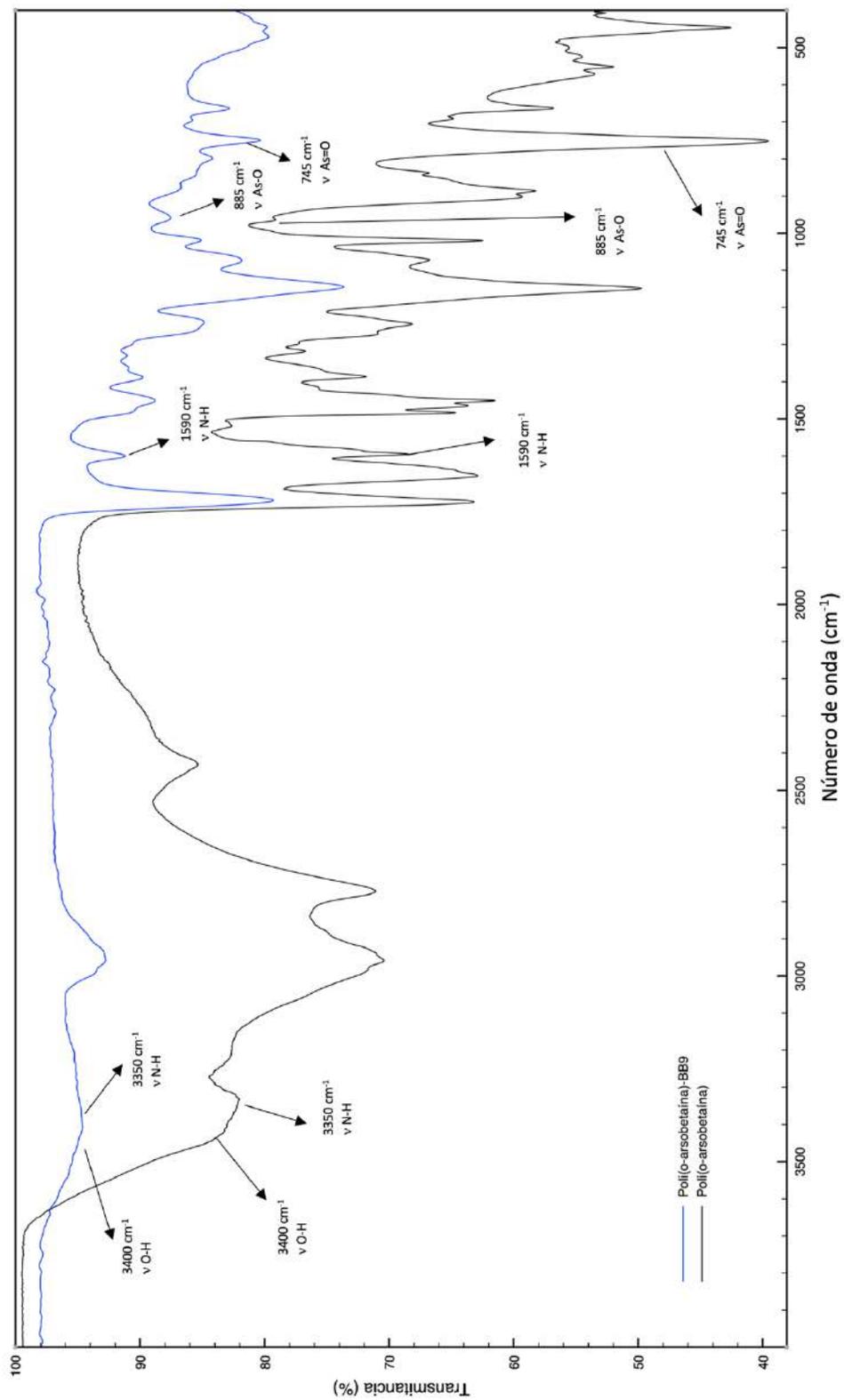
### 3.7 Conclusiones

La adsorción de colorantes básicos verde malaquita y violeta básico 3 (BV3) en soluciones acuosas alcanza hasta un 99% de remoción utilizando el poli(*o*-arsobetaína) por intercambio iónico con los grupos ácido arsónico, lo que concuerda con la capacidad de la monocapa de 277.77 y 434.78 mg/g respectivamente, de colorante en la superficie del polielectrolito. La afinidad del poli(*o*-arsobetaína) con los colorantes básicos corrobora el resultado del punto de carga cero obtenido para este polizwitterion de 3.14 otorgándole un carácter ácido en la superficie. Para la adsorción de colorantes básicos utilizando el poli(*p*-arsobetaína) se obtuvieron porcentajes de remoción de entre el 80-90%.

La adsorción de colorantes ácidos se llevó a cabo utilizando el poli(*p*-arsobetaína) obteniendo porcentaje de remoción del 90% para el colorante rojo congo y superior al 50 % para los colorantes naranja directo 26 y negro de eriocromo, la adsorción fue llevada a cabo por los grupos amina secundaria presentes en la estructura. La interacción de este polizwitterion coincide con el punto de carga cero del cual se obtuvo un valor de 11.86 otorgándole un carácter básico al polizwitterion y permitiendo de este modo un afinidad y atracción para los colorantes ácidos.

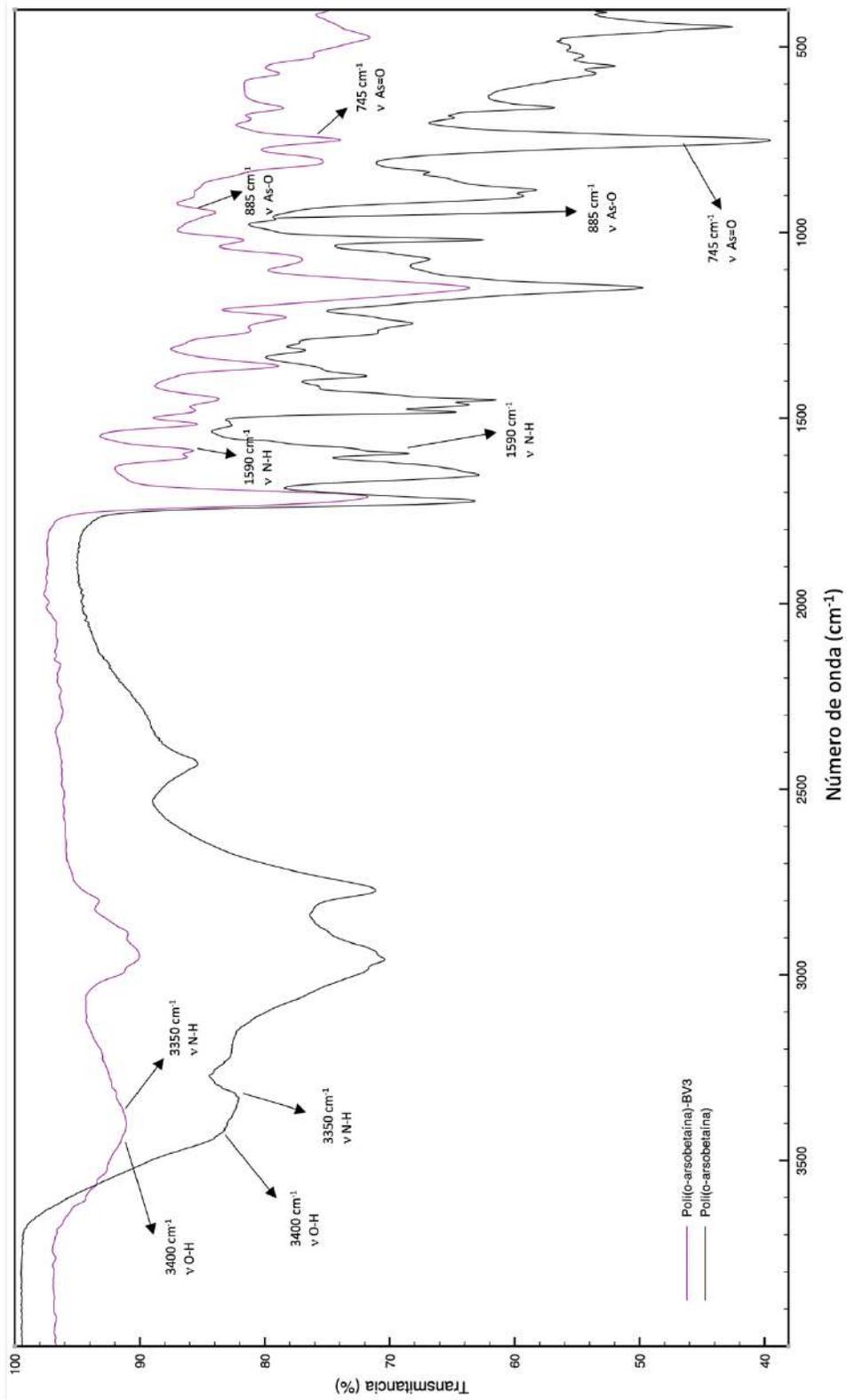
Los valores obtenidos de  $K_L$  son bajos por lo que la fuerza de interacción colorante-adsorbente es poca, esto posibilita que al llevar a cabo un proceso de desorción, éste se dé con mayor facilidad.

## Anexo 1



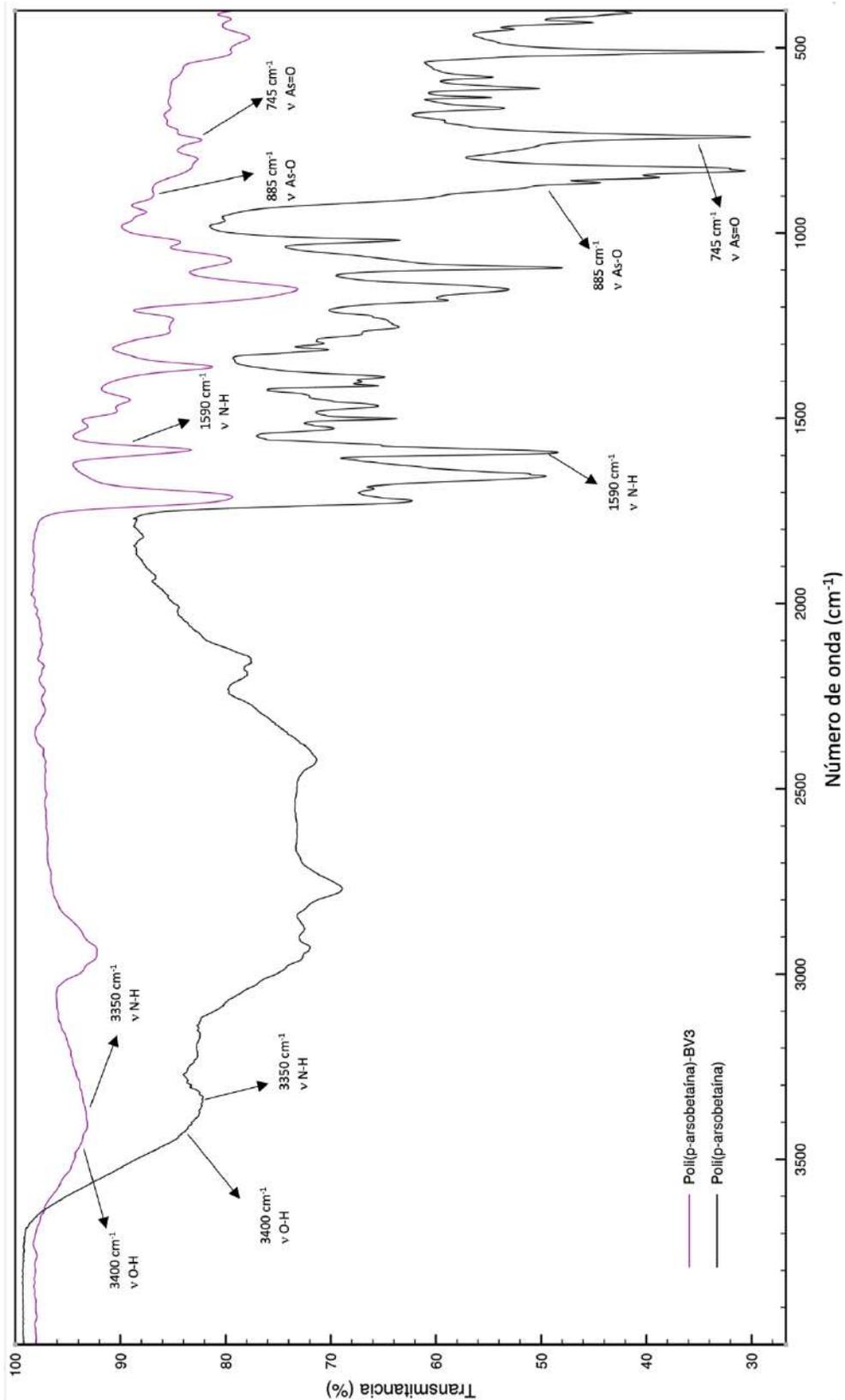
Anexo 1. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina)-BB9 después de la adsorción

## Anexo 2



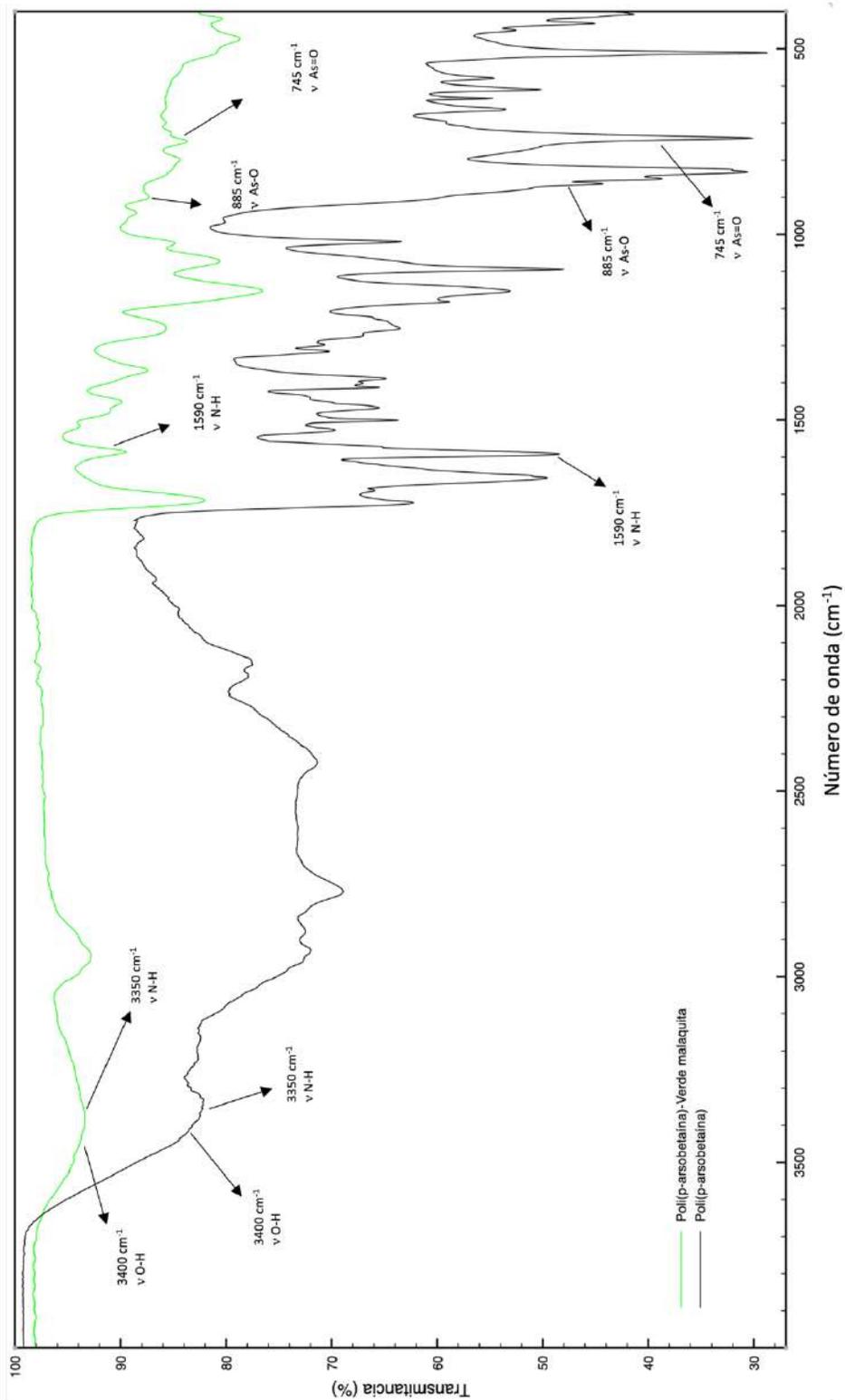
Anexo 2. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina)-BV3 después de la adsorción

### Anexo 3



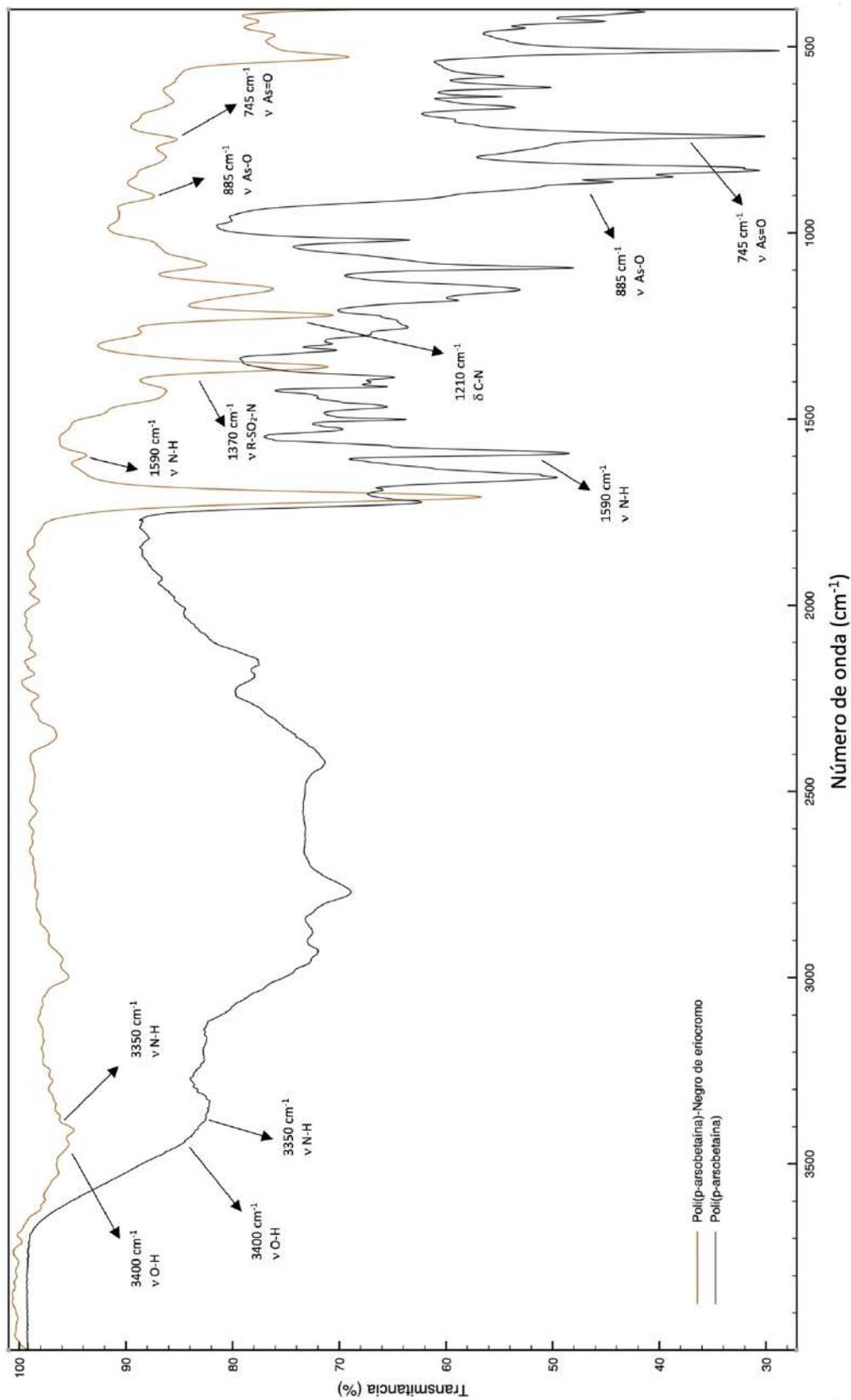
Anexo 3. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(o-arsobetaina)-BV3 después de la adsorción

## Anexo 4



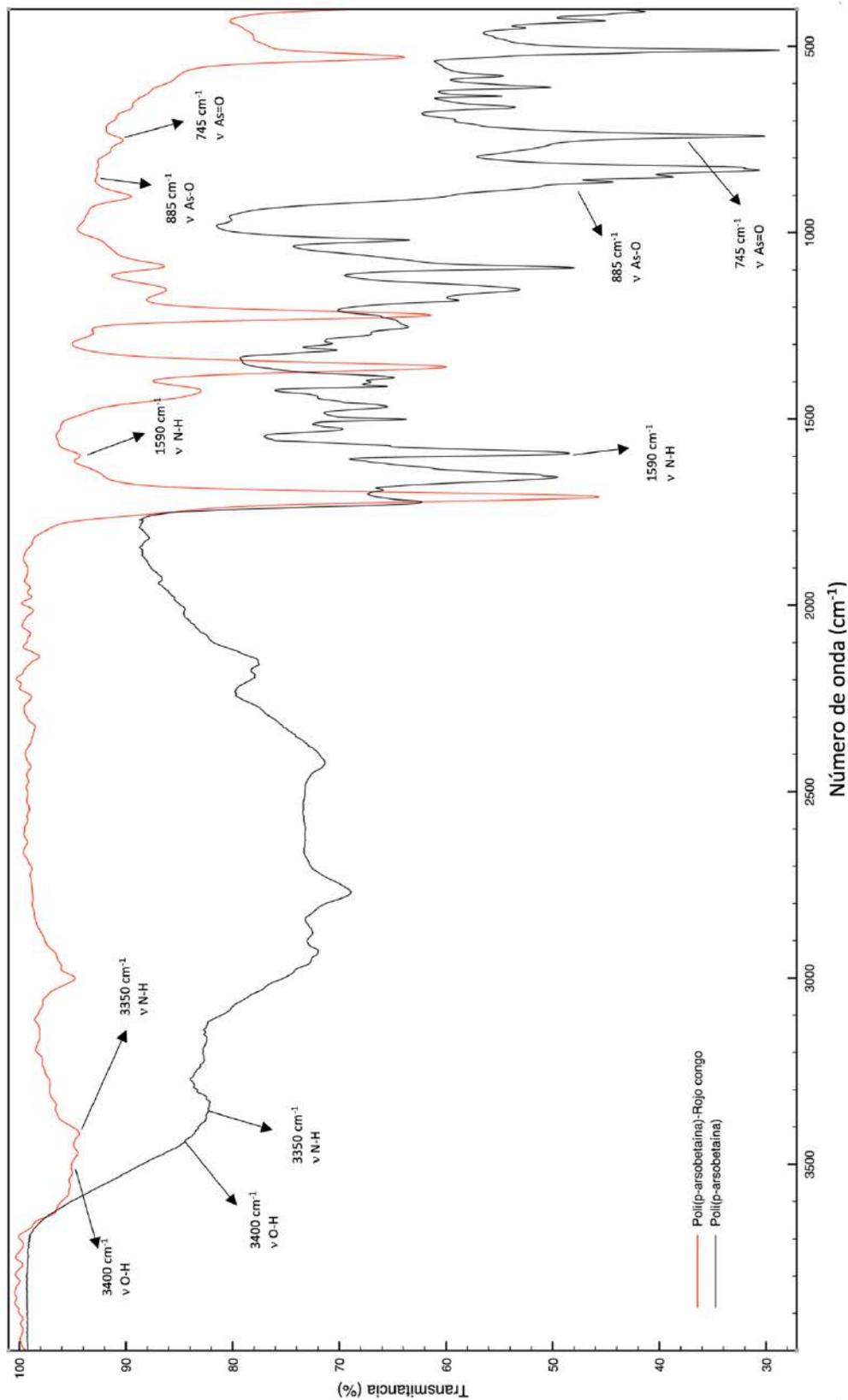
Anexo 4. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(*p*-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(*p*-arsobetaina)-verde malaquita después de la adsorción

## Anexo 5



Anexo 5. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(p-arsobetaina)-negro de eriocromo después de la adsorción

## Anexo 6



Anexo 6. Comparación entre el espectro FT-IR del poli(*p*-arsobetaina) y el espectro FT-IR del poli(*p*-arsobetaina)-rojo congo después de la adsorción

## Referencias

- [1] P. J. Flory, "Principles of polymer chemistry," *Cornell University Press*, 1953.
- [2] J. R. Fried, *Polymer science and technology*. Pearson Education, 2014.
- [3] G. Book, "IUPAC Gold Book."
- [4] J. L. Barrat, "Theory of polyelectrolyte solutions," *Adv Chem Phys*, vol. 94, pp. 1–66, 1997.
- [5] A. v. Dobrynin, R. H. Colby, and M. Rubinstein, "Polyampholytes," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 42, no. 19, pp. 3513–3538, Oct. 2004, doi: 10.1002/polb.20207.
- [6] A. Laschewsky, "Structures and Synthesis of Zwitterionic Polymers," *Polymers 2014, Vol. 6, Pages 1544-1601*, vol. 6, no. 5, pp. 1544–1601, May 2014, doi: 10.3390/POLYM6051544.
- [7] M. H. Nic, "IUPAC compendium of chemical terminology-the gold book. International Union of Pure and Applied Chemistry.," 2005.
- [8] L. D. Blackman, P. A. Gunatillake, P. Cass, and K. E. S. Locock, "An introduction to zwitterionic polymer behavior and applications in solution and at surfaces," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 3. Royal Society of Chemistry, pp. 757–770, Feb. 07, 2019. doi: 10.1039/c8cs00508g.
- [9] Z. Fei, D. Zhao, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, and P. J. Dyson, "Brønsted acidic ionic liquids and their zwitterions: Synthesis, characterization and pKa determination," *Chemistry - A European Journal*, vol. 10, no. 19, pp. 4886–4893, Oct. 2004, doi: 10.1002/chem.200400145.
- [10] M. D. LeVan, "Adsorption and ion exchange," *Energy*, 1997.
- [11] A. Clearfield, "Role of Ion Exchange in Solid-state Chemistry," 1988.
- [12] V. Inglezakis, *Adsorption, ion exchange and catalysis*, vol. 3. 2006.
- [13] Q. Shao and S. Jiang, "Molecular understanding and design of zwitterionic materials," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 15–26, Jan. 2015, doi: 10.1002/adma.201404059.
- [14] K. F. Arndt, "Important Parameters of Polymers," *Heidelberg : In Polymer Solids and Polymer Melts-Definitions and Physical Properties I.*, no. Springer, 2013.
- [15] A. Khatri, M. H. Peerzada, M. Mohsin, and M. White, "A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution," *Journal of Cleaner Production*, vol. 87, no. 1, pp. 50–57, 2015. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.09.017.
- [16] A. Baban, A. Yediler, and N. K. Ciliz, "Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes," *Clean (Weinh)*, vol. 38, no. 1, pp. 84–90, Jan. 2010, doi: 10.1002/clen.200900102.
- [17] E. J. Weber and V. C. Sticky, "Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone" 1993.
- [18] J. A. Kiernan, "Classification and naming of dyes, stains and orochromes."
- [19] V. M. Correia, T. Stephenson, and S. J. Judd, "Characterization of textile wastewaters - a review," *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 15, no. 10, pp. 917–929, 1994, doi: 10.1080/09593339409385500.
- [20] A. M. Herrera-González, M. Caldera-Villalobos, and A. A. Peláez-Cid, "Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite," *J Environ Manage*, vol. 234, pp. 237–244, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.01.012.

- [21] A. M. Herrera-González, M. Caldera Villalobos “Adsorption of textile dyes present in aqueous solutions and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 92, 2017.
- [22] M. Caldera Villalobos, A. A. Peláez Cid, and A. M. Herrera González, “Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups,” *J Environ Manage*, vol. 177, pp. 65–73, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.04.004.
- [23] G. Mendoza Uribe and J. L. Rodríguez-López, “La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso,” *Perfiles latinoamericanos*, vol. 14, no. 29, pp. 161–186, 2007, Accessed: Feb. 06, 2023. [Online].
- [24] G. López Téllez, *Nanoestructuras metálicas : síntesis, caracterización y aplicaciones*. Reverté, 2013.
- [25] H. N., Schybert, “Synthesis of inorganic materials.,” *Wiley-VCH Austria.*, 2000.
- [26] M. Zhenhong, Ming Xu, G. M. Xiong, “Preparation and Magnetic Properties of CoCrFeO<sub>4</sub>,” *Chemistry of materials*, 2001.
- [27] S. G. Simon, *Nanoparticles: from theory to application*. Weinheim: Nanoparticles, 2004.
- [28] J. Koetz and S. Kosmella, “Polyelectrolytes and nanoparticles,” *Springer*, 2007.
- [29] U. Pal, A. M. Herrera González, P. Salas and J. García-Serrano, “One-Step ‘Green’ Synthesis and Stabilization of Au and Ag Nanoparticles Using Ionic Polymers,” *Chem. Mater*, vol. 20, pp. 5146–5153, 2008.
- [30] A. M. Herrera González, M. Caldera Villalobos, J. García-Serrano, and A. A. Peláez Cid, “Polyelectrolytes with sulfonic acid groups useful in the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles,” *Des Monomers Polymers*, vol. 19, no. 4, pp. 330–339, May 2016, doi: 10.1080/15685551.2016.1152543.
- [31] M. Carmen Reyes-Angeles *et al.*, “Green synthesis of 1D and 0D Ag nanostructures using oligomeric polyelectrolytes as reducing and stabilizing agents,” *Colloid Polym Sci*, vol. 300, no. 8, pp. 961–971, Aug. 2022, doi: 10.1007/s00396-022-05002-z.
- [32] Q. , G. J. , & Y. Y. Zhang, “Polymer-Controlled Synthesis of Nanoparticles: Mechanisms and Kinetics,” *J Mater Chem*, vol. 22(26), 2012.
- [33] Li, M., Xu, Y., Wu, X., Wei, S., Chen, Y., & Zhang, Q. “ Polymer-Templated Synthesis of Metal Nanoparticles and Their Applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 47(22), 2018.
- [34] A. M. Herrera-González, M. Caldera-Villalobos, P. B. Bocado-Tovar, and J. García-Serrano, “Synthesis of gold colloids using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing arsonic moieties,” *Colloid Polym Sci*, vol. 296, no. 5, pp. 961–969, May 2018, doi: 10.1007/s00396-018-4309-8.
- [35] Li, J., Lei, Y., Li, X., Xu, W., & Su, Z. “Synthesis of Peanut-Shaped Gold Nanoparticles and Their Optical Properties.,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117(11), 2013.
- [36] Food and Agriculture Organization of the United Nations, “AQUASTAT - Sistema mundial de información de la FAO sobre el agua y la agricultura Organization of the United Nations,” 2018.
- [37] H. S. E. Corcoran, “Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development,” *United Nations Environment Programme*, 2010.
- [38] MA, Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G. y Ahmad, MN. Al-Ghouti, “Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent,” *J Hazard Mater*, vol. Vol. 176, pp. 510–520, 2010.

- [39] F. J. Cervantes, “Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios,” *Biotecnología*, vol. Vol. 12, pp. 6–20, 2008.
- [40] H. Mansilla, C. Lizama, , A. Gutarra, , & J. Rodríguez, , “Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil,” *Estrucplan Online*, 2015.
- [41] R. Garzón, “Diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agavetequilana webber var,” Pontificia Universidad Javeriana, 2009.
- [42] C. López, , M. Moreira, , G. Feijoo, , & J.Lema, , “Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles,” *Afinidad, Revista de Química Teórica Y Aplicada*, pp. 561–573, 2007.
- [43] E. Pinto, “¿Qué son las Ftalocianinas?,” *Millennium Nucleus*, 2015.
- [44] JA Field, , FJ Cervantes, FP Van der Zee, y Lettinga, G. , “Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review,” *Water Sci. Technol.*, vol. Vol. 42, pp. 215–222, 2000.
- [45] L. González, , & E.Escamilla, “Biodegradación Anaerobia de Colorantes Azoicos Textiles usando Carbón Activado,” *Biotecnología*, Vol. 12, pp. 34–47, 2008.
- [46] J. N. Castillo Cervantes, “Remoción de Colorantes Tipo Azo Usando Líquidos Iónicos,” Tesis Magistral, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, 2015.
- [47] AE. Ghaly, R.Ananthashankar, , MVVR. Alhattab, y Ramakrishnan, VV, “Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review,” *J. Chem. Eng. Process Technol*, Vol. 5, pp. 1–18, 2014.
- [48] F. J. Cervantes, “Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios,” *Biotecnología*, vol. 12, pp. 6–20, 2008.
- [49] A. A. Peláez Cid, A. M. Herrera González, A. Bautista Hernández, and M. Salazar Villanueva, “Preparation and characterization of activated carbon from Agave tequilana Weber for the removal of textile dyes and heavy metals,” *Desalination Water Treat*, vol. 57, no. 44, pp. 21105–21117, Sep. 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1111815.
- [50] A. A. Peláez-Cid, A. M. Herrera-González, M. Salazar-Villanueva, and A. Bautista-Hernández, “Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization,” *J Environ Manage*, vol. 181, pp. 269–278, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.06.026.
- [51] M. C. Villalobos,, Cid, A. P., & González, A. M. H. Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups. “*J. Environ. Manage*,” pp. 65–73, 2016.
- [52] V. Panić, S. I. Šešlija, A.Nešić, , & S. Veličković, “Adsorption of azo dyes on polymer materials,” *Hem Ind*, vol. 67, pp. 881–900, 2013.
- [53] Saleh, TA, Rachman, IB y Ali, SA “Tailoring hydrophobic branch in polyzwitterionic resin for simultaneous capturing of Hg (II) and methylene blue with response surface optimization,” *Nature* , pp55-61, Vol 7, 2007.
- [54] A. M. Herrera González, Martin Caldera Villalobos, “Síntesis de polielectrolitos mediante modificación química de polímeros naturales y sintéticos,” UAEH, Mineral de la reforma , 2019.
- [55] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum.” *J Am Chem Soc*, vol. 40(9), 1918.

## Productos



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

---

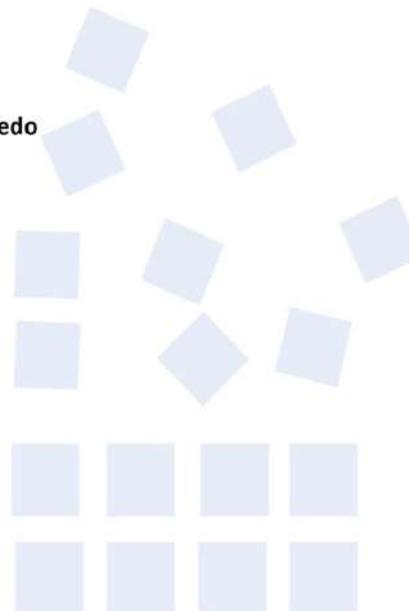
August 2022

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that *Fernando D. Mercado-Pizaño, Nayely Trejo-Carbajal, Jesús García-Serrano, Karina Isabel Ambriz Luna, Ana María Herrera-González* presented the contribution: **DESIGN AND SYNTHESIS OF ZWITTERIONIC ARSOBETAINES AND THEIR APPLICATION IN ION EXCHANGE PROCESSES** as **Poster** modality, in the *C3. Materials and the Environment* Symposium at the **XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,

**Patricia del Carmen Zambrano Robledo**  
*President*





**BUAP**

La Facultad de Ingeniería  
de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
otorga el presente:

# RECONOCIMIENTO

**A: Fernando David Mercado Pizaño**

Por haber impartido la conferencia

**Síntesis verde de nanopartículas de Au y Ag con polianfolitos y polizwitteriones**  
realizada el 08 de diciembre de 2022 de manera virtual, como parte del  
**Encuentro de Cuerpos Académicos UAEH-BUAP 2022.**

“Pensar bien, para vivir mejor”  
  
M.I. Angel Cecilio Guerrero Zamora  
Directo





Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

# Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

División de Investigación, Desarrollo e Innovación  
otorga la presente

## CONSTANCIA

a

**Mercado Pizaño Fernando David, Herrera González Ana María, Trejo Carbajal Nayeli y García Serrano Jesús**

Por su destacada participación en el Segundo Encuentro Garza de Jóvenes Investigadores “Ciencia de Frontera al Servicio de la Sociedad” con la presentación oral titulada:

“Diseño y síntesis de polímeros tipo *zwitteriónicos* útiles en la síntesis verde de nanopartículas metálicas de Au y Ag”

“AMOR, ORDEN Y PROGRESO”

Pachuca, Hgo., 18 octubre 2022



DRA. María Aurora Veloz Rodríguez

Coordinadora de la División de Investigación, Desarrollo e Innovación



DR. Mario Cruz  
Director de Investigación

La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

otorga el presente

## RECONOCIMIENTO

a

**F. D. Mercado Pizaño, J. García Serrano, N. Trejo Carbajal, A. M. Herrera González.**

Por el trabajo presentado, modalidad oral y virtual "Síntesis verde de nanopartículas metálicas de Au y Ag utilizando un nuevo polielectrolito polibásico" dentro de las actividades del "XV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales", el cual se realizó del 28 al 30 de septiembre del 2022.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de septiembre de 2022.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

  
Dr. Otilio Arroyave  
Sandoval  
Director del ICBI

  
Dr. Félix Sánchez de Jesús  
Jefe del AACTyM

  
Dr. Victor Esteban Reyes Cruz  
Coordinador General del "XV Encuentro de  
Investigación del AACTyM

