



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA
DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS PARA
REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS
CON Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} : ISOTERMAS DE
ADSORCIÓN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

Irais Gómez López

DIRECTORA: Dra. Elena María Otazo Sánchez

Mineral de la Reforma, Hidalgo

2015

Agradecimientos

- A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y a su Rector, Mtro. Humberto Augusto Veras Godoy.
 - Al Área Académica de Química y a su Jefe de Área, Dr. Carlos Andrés Galán Vidal.
 - A la Dra. Elena Ma. Otazo Sánchez, Directora de Tesis. Por su enseñanza, por su tiempo, por su confianza.
 - A los miembros del comité tutorial.
 - A las personas que contribuyeron en mi esfuerzo, muchas gracias.
-

El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de Ciencias Ambientales del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, gracias al financiamiento del siguiente proyecto:

PROMEPA. 2012-2015: **“Evaluación del impacto ambiental por actividades antropogénicas: alternativas de mitigación”** dentro de la Red Temática de Investigación: CALIDAD AMBIENTAL Y DESARROLLO SUSTENTABLE.



Por las facilidades para realizar una estancia de investigación agradezco a la Facultad de Ingeniería Química de Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, al Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi.



Por el apoyo otorgado por el CONACYT durante 4 años agradezco la beca como estudiante del Doctorado en Ciencias Ambientales, perteneciente al Programa Nacional de Posgrado de Calidad con registro del PNPC CONACYT 00312.



Este trabajo de investigación se ha presentado en los siguientes congresos:

2014 ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE Mn^{2+} Y Cd^{2+} EN PVA-PT, Nacional, VII Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental y XII Encuentro de Química Analítica y Ambiental.

2014 APLICACIÓN DE NUEVOS MATERIALES POLIMERICOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS TIONOCARBAMOILO Y TIOCARBAMIDA CON AFINIDAD HACIA Cd(II) EN MEDIO ACUOSO, Nacional, XII Congreso Internacional y XIX Congreso Nacional de ciencias ambientales, México.

2014 ESTUDIO TERMICO DEL POLI(FENILTIONOCARBAMATO DE ALCOHOL VINÍLICO), Nacional, V congreso nacional de ciencia e ingeniería en materiales, México.

2012 SINTESIS DEL POLI(FENILTIONOCARBAMATO DE ALCOHOL VINILICO) MEDIANTE ACCION DE MICROONDAS, Nacional, Catedra nacional de química CUMex Dr Mario Molina, México.

Este trabajo de tesis dio hasta el momento las siguientes publicaciones:

2015 THERMAL DEGRADATION STUDY OF PVA DERIVATIVE WITH PENDANT PHENYLTHIONECARBAMATE GROUPS BY DSC/TGA AND GC/MS. I. Gómez, E.M. Otazo, H. Hernández, E. Rubio, J. Varela, M. Ramírez, I. Barajas, A.J. Gordillo, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.112, Pag. 132-136, Factor de Impacto JCR: 2.60

2015 HIGH Mn^{2+} UPTAKE BY A NEW POLYVINYL ALCOHOL DERIVATIVE: ISOTHERM MODEL ANALYSIS. R. M. Richards, I. Gómez, E. M. Otazo-Sánchez, F. Prieto, J. Hernández-Ávila, G.Linares, C. A. González, A. J. Gordillo, R. Villagómez, *Separation Science and Tecnology*, Vol.50:2, Pag. 233-244, Factor de Impacto JCR: 1.20

2013 EXPERIMENTAL DESIGN OF THE MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF THE POLY(VINYL PHENYLTHIONECARBAMATE). ISSN 0040-4039, Irais Gómez, Elena M. Otazo, Francisco Prieto, Alfredo Guevara, José R. Villagómez, *Tetrahedron Letters*, Vol.54, Pag. 4285-4288, Factor de Impacto JCR: 2.39

Índice general

<i>Resumen</i>	i
<i>Abstract</i>	iii
<i>Abreviaturas y símbolos</i>	v
<i>Lista de compuestos</i>	vii
Capítulo I: Introducción.....	1
Capítulo II: Estado del arte.....	4
2.1. Marco teórico	5
2.1.1. Efectos negativos sobre la salud de la presencia de iones metálicos pesados en agua 5	
2.1.2. Remediación de aguas contaminadas con iones metálicos	7
2.1.3. Polímeros funcionalizados	11
2.1.4. Polímeros funcionalizados diseñados para sorber iones metálicos	12
2.1.5. Estrategias de caracterización del mecanismo de sorción de especies químicas por materiales	16
2.2. Antecedentes	20
2.2.1. Ionóforos para Cd⁺², Pb⁺² y Hg⁺²	20
2.2.2. Métodos de obtención de tioureas y tionocarbamatos	25
2.2.3. Reacciones químicas de funcionalización de polímeros	27
2.2.4. Reacciones de funcionalización del PVA	29
Capítulo III: Objetivos.....	31
3.1. Objetivo General	32
3.1.1. Objetivos Específicos	32
Capítulo IV: Metodología.....	34
4.1. Búsqueda bibliográfica	35
4.2. Reactivos	35
4.3. Síntesis	37
4.3.1. Síntesis del PVA-PT mediante acción de microondas	37
4.3.2. Síntesis de los brazos espaciadores: ácido 4-(3-feniltioureido) benzoico (I) y ácido 6-(3-feniltioureido) hexanoico (II), y el ácido 4-(3-feniltioureido) butanoico (III)	38

4.3.3.	Síntesis de los derivados funcionalizados del PVA: poli [4-(3-feniltioureido)-benzoato de vinilo] (PVA+I), poli [6-(3-feniltioureido)-caproato de vinilo] (PVA+II) y poli [4-(3-feniltioureido)-butirato de vinilo] (PVA+III)	38
4.4.	Tratamiento estadístico	39
4.4.1.	Diseño factorial 2 ² de la síntesis del PVA-PT mediante acción de microondas	39
4.4.2.	Diseño Simplex de la síntesis del PVA-PT mediante la acción de microondas	40
4.4.3.	Escalado de la síntesis del PVA-PT mediante la acción de microondas.....	40
4.4.4.	Cálculo de la energía de activación de la reacción de funcionalización del PVA-PT asistida por microondas	41
4.5.	Caracterización	41
4.5.1.	Identificación del PVA-PT mediante espectroscopía de IR y Raman	41
4.5.2.	Espectroscopía de RMN de ¹³ C en estado sólidos del PVA-PT.....	42
4.5.3.	Caracterización térmica del PVA-PT	42
4.5.4.	Caracterización del PVA+I mediante espectroscopía de IR y Raman	42
4.5.5.	Espectroscopía de RMN de ¹ H del PVA+I	43
4.5.6.	Estudio térmico de PVA+I.....	43
4.6.	Estudios de sorción de los materiales con diferentes iones	43
4.6.2.	Isotermas de sorción de los sistemas Cd ²⁺ /PVA-PT, Cd ²⁺ /PVA+I, Hg ²⁺ /PVA+I y Pb ²⁺ /PVA+I.....	44
Capítulo V: Resultados y discusión		45
PARTE A-I: POLI (FENILTIONOCARBAMATO DE VINILO).....		46
5.1.	Preparación del PVA-PT	47
5.1.1.	Síntesis del PVA-PT mediante la acción de microondas.....	47
5.1.2.	Diseño factorial 2 ² de la síntesis del PVA-PT mediante acción de microondas	48
5.1.3.	Cálculo de la energía de activación de la reacción de funcionalización del PVA-PT asistida por microondas	51
5.1.4.	Optimización de la síntesis del PVA-PT mediante el diseño Simplex	52
5.1.5.	Escalado de la síntesis del PVA-PT mediante la acción de microondas.....	54
5.1.6.	Identificación del PVA-PT mediante espectroscopía de IR y Raman	55
5.1.7.	Espectroscopía de RMN- ¹³ C del PVA-PT en estado sólido.....	56
5.1.8.	Caracterización térmica del PVA-PT	58
PARTE B-II: ISOTERMAS DE SORCIÓN DE Cd ²⁺ EN PVA-PT		64

5.2. Comprobación de las propiedades sorbentes del PVA-PT ante Cd²⁺	65
5.2.1. Porcentaje de remoción del Cd²⁺	65
5.2.2. Velocidad de sorción del sistema Cd²⁺/PVA-PT	66
5.2.3. Isotermas de adsorción del sistema Cd²⁺/PVA-PT	67
5.2.4. Modelo isotérmico de Langmuir del sistema Cd²⁺/PVA-PT	68
5.2.5. Modelos cinéticos de Lagergren para el sistema Cd²⁺/PVA-PT	70
5.2.6. Modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris del sistema Cd²⁺/PVA-PT ..	72
PARTE C-I: POLI [4-(3-FENILTIOUREIDO)-BENZOATO DE VINILO]	76
5.3. Preparación de los nuevos materiales con brazos espaciadores	77
5.3.1. Síntesis y caracterización de los brazos espaciadores I, II y III	77
5.3.2. Síntesis de derivados funcionalizados PVA+I, PVA+II y PVA+III	84
5.3.3. Caracterización del PVA+I mediante espectroscopía de IR y Raman	85
5.3.4. Caracterización del PVA+I mediante espectroscopía de RMN de ¹H	89
5.3.5. Estudio térmico de PVA+I	91
PARTE D-II: ISOTERMAS DE SORCIÓN DE Cd²⁺, Hg²⁺ Y Pb²⁺ en PVA+I	96
5.4. Comprobación de las propiedades sorbentes de PVA+I ante Cd²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺	97
5.4.1. Porcentaje de remoción del Cd²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺	97
5.4.2. Velocidad de sorción de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I	98
5.4.3. Isotermas de adsorción de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I	99
5.4.4. Modelo isotérmico de Langmuir y Freundlich de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I	100
5.4.5. Modelos cinéticos de Lagergren para los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I	103
5.4.6. Modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I	105
Capítulo VI: Conclusiones	108
Capítulo VII: Recomendaciones	111
Capítulo VIII: Bibliografía	113

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de las diferentes estructuras moleculares en polímeros (Ehrenstein, 2001)	11
Figura 2. Polímeros base: a) Polisiloxano, b) Copolímero estireno/divinilbenceno, c) Ácido poliacrílico, d) Alcohol polivinílico, e) Poliuretano, f) Ácido polivinil sulfónico	13
Figura 3. Representación esquemática de la funcionalización superficial de nano cables de silicio (SiNW). Paso 1 hidroxilación de la superficie; paso 2 silanización (introducción de un brazo espaciador) y paso 3 funcionalización con glutaraldehído (Smet <i>et al.</i> , 2011).....	14
Figura 4. Cobertura de monocapa del sorbato sobre la superficie del sorbente: Modelo de Langmuir	17
Figura 5. Sorción en una superficie heterogénea: Modelo de Freundlich	18
Figura 6. Ionóforos para Pb^{+2}	21
Figura 7. Ionóforos para Cd^{+2}	22
Figura 8. Ionóforos para Hg^{+2}	22
Figura 9. Tioureas como ionóforos para Pb^{+2} , Hg^{+2} y Cd^{+2} . *Cuando R' es bencilo no existe la interacción mostrada en la figura	24
Figura 10. a) Esquema para la obtención de tioureas a partir de isotiocianato y aminas. b) obtención de tiocarbamatos a partir de isotiocianatos y alcoholes	25
Figura 11. Obtención de tiocarbamatos a partir de tiosfogeno	26
Figura 12. Obtención de Tiocarbamatos.....	26
Figura 13. Esquema de obtención de trigo modificado con urea (Farooq <i>et al.</i> , 2011)	28
Figura 14. Síntesis de carbamato de celulosa (Thi To Vo <i>et al.</i> , 2010)	28
Figura 15. Esquema de síntesis del PVA-PT (Richards <i>et al.</i> , 2015)	30
Figura 16. Preparación del PVA-PT (Gómez <i>et al.</i> , 2013, Richards <i>et al.</i> , 2015)	48
Figura 17. Formación de 1,3 difeniltiourea	48
Figura 18. Gráfico de superficie de las variables respuestas vs variables independientes para la síntesis asistida por microondas. Los puntos marcados son los puntos de mejor respuesta	51
Figura 19. Dependencia del % funcionalización del PVA-PT a la temperatura en la reacción asistida por microondas.....	52
Figura 20. Avances del Simplex del % de rendimiento de PVA-PT en función del tiempo de radiación y la temperatura de reacción en microondas	53
Figura 21. IR (a) PVA, (b) PVA-PT síntesis convencional y (c) PVA-PT síntesis asistida por microondas.....	55
Figura 22. Raman (a) PVA, (b) PVA-PT síntesis convencional y (c) PVA-PT síntesis asistida por microondas	56
Figura 23. Espectro RMN de ^{13}C en estado sólido para PVA-PT.....	57
Figura 24. Curvas de DSC y TGA de la degradación térmica del PVA-PT	60
Figura 25. TGA y primera derivada	61
Figura 26. Mecanismo de descomposición del PVA-PT por pirólisis	62

Figura 27. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cd ²⁺ por PVA-PT (60% funcionalizado) a dos temperaturas: Concentración inicial 100 mg/L. Dosis del adsorbente 5 g/L.....	66
Figura 28. Isotermas de equilibrio de Cd ²⁺ adsorbido por PVA-PT a dos temperaturas. Dosis: 5 g/L.....	67
Figura 29. Gráfica lineal del modelo de Langmuir para el sistema Cd ²⁺ /PVA-PT.....	69
Figura 30. Modelo cinético de difusión intrapartícula Weber-Morris. Correlación lineal para: primera etapa y segunda etapa. Concentración inicial 100 mg/L. Dosis del adsorbente 5g/L	73
Figura 31. Esquema de reacción para la obtención de I	78
Figura 32. Espectro de RMN de ¹ H para el ácido 4-(3-feniltioureido) benzoico, I en DMSO-d ₆	78
Figura 33. Espectro de RMN de ¹³ C para I en DMSO-d ₆	79
Figura 34. Espectro de RMN de ¹ H para el brazo espaciador II en DMSO-d ₆	79
Figura 35. Espectro de RMN de ¹³ C para II en DMSO-d ₆	80
Figura 36. Espectro de RMN de ¹ H para el brazo espaciador III en DMSO-d ₆	80
Figura 37. Espectro de RMN de ¹³ C para III en DMSO-d ₆	81
Figura 38. Esquema de reacción de la obtención del PVA+I	84
Figura 39. Espectros IR de PVA y PVA+I.....	86
Figura 40. Espectros Raman de PVA y PVA+I.....	87
Figura 41. Espectro de RMN de ¹ H de PVA+I.....	90
Figura 42. Análisis termogravimétricos para PVA y PVA+I.....	91
Figura 43. Resultados de DSC y TGA obtenidos PVA+I.....	92
Figura 44. TGA y primera derivada del análisis termogravimétrico en PVA+I.....	93
Figura 45. Efecto del tiempo de contacto en la sorción de Cd ²⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺ por PVA+I: Dosis del adsorbente 5 g/L.....	99
Figura 46. Capacidad total de sorción de Cd ²⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺ por PVA+I a distinta concentración inicial. Tiempo de contacto: 3 horas, dosis: 5g/L.....	100
Figura 47. Gráfica lineal del modelo de Freundlich para los sistemas Cd ²⁺ /PVA+I, Hg ²⁺ /PVA+I y Pb ²⁺ /PVA+I.....	103
Figura 48. Cinéticas de adsorción de pseudo-segundo orden de Cd ²⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺ en PVA+I, dosis de adsorbente 5g/L.....	104
Figura 49. Gráfica del modelo cinético lineal de difusión intrapartícula de los para los sistemas Cd ²⁺ /PVA+I, Hg ²⁺ /PVA+I y Pb ²⁺ /PVA+I.....	106

Índice de tablas

Tabla 1. Efectos toxicológicos de Cd, Hg y Pb	5
Tabla 2. Límites máximos permisibles para Cd, Hg y Pb en aguas	6
Tabla 3. Ejemplos de materiales reportados en los últimos años para la remoción de Cd ²⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺ de medios acuosos.....	8
Tabla 4. Ejemplos de materiales poliméricos y sus grupos funcionales aplicados a la extracción de iones metálicos	15
Tabla 5. Sustancias utilizadas para el desarrollo de experimentos.....	35
Tabla 6. Variables de entrada del diseño factorial 2 ²	39
Tabla 7. Variables de salida para el diseño factorial 2 ²	49
Tabla 8. Experimentos de reacción en la funcionalización del PVA	53
Tabla 9. Escalado de la síntesis de PVA-PT mediante acción de microondas	54
Tabla 10. Datos de RMN de ¹³ C para el PVA-PT, ppm	58
Tabla 11. Procesos térmicos para el PVA-PT y la interpretación de los procesos de pirólisis mostrados en la Figura 26 basados en la interpretación de la espectroscopía de masas (Gómez <i>et al.</i> , 2015).....	58
Tabla 12. Eficiencias de la sorción de Cd ²⁺ por PVA-PT	65
Tabla 13. Datos de las isothermas del sistema Cd ²⁺ /PVA-PT a 22 y 24°C.....	68
Tabla 14. Parámetros obtenidos de los modelos de Langmuir para el sistema Cd ²⁺ / PVA-PT a dos temperaturas. Dosis: 5 g/L.....	70
Tabla 15. Constantes cinéticas de Cd ²⁺ adsorbido en PVA-PT a dos temperaturas. Concentración inicial 100 mg/L. Dosis del adsorbente 5 g/L	72
Tabla 16. Datos de sorción de Mn ²⁺ y Cd ²⁺ en PVA-PT.....	74
Tabla 17. Señales RMN ¹ H de los brazos espaciadores (ppm)	82
Tabla 18. Señales de RMN de ¹³ C para los brazos espaciadores.....	83
Tabla 19. Frecuencias observadas en las bandas de absorción de IR y Raman para PVA y PVA+I.....	88
Tabla 20. Procesos térmicos en PVA+I	94
Tabla 21. Eficiencia de remoción de Cd ²⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺ por PVA+I.....	98
Tabla 22. Parámetros de isothermas de adsorción de los sistemas Cd ²⁺ /PVA+I, Hg ²⁺ /PVA+I y Pb ²⁺ /PVA+I. Dosis del adsorbente de 5 g/L.....	101
Tabla 23. Capacidades de sorción reportadas para materiales poliméricos sorbentes de Pb ²⁺	102
Tabla 24. Constantes cinéticas de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ y Hg ²⁺ sorbidas en PVA+I. Concentración inicial 100 mg/L. Dosis del sorbente 5g/L	105

Resumen

Este trabajo estudia la preparación de nuevos materiales poliméricos derivados del PVA y sus propiedades en la remoción de iones metálicos. Los materiales resultantes, poli (feniltionocarbamato de vinilo) (PVA-PT) y poli[4-(3-feniltioureido)-benzoato de vinilo] (PVA+I) se caracterizan mediante métodos espectroscópicos y térmicos.

La reacción entre el fenilisotiocianato y el alcohol polivinílico activada por microondas que genera al poli (feniltionocarbamato de vinilo), PVA-PT se estudia mediante diseños experimentales. Mediante los modelos predictivos del % de funcionalización, % de rendimiento de PVA-PT y % de rendimiento de DFTio se concluye que en la combinación de 6 minutos y 125°C se obtiene la mayor funcionalización (60 %), moderado rendimiento de PVA-PT (42 %) y un bajo rendimiento de la indeseada DFTio (14 %). Además, una energía de activación de 40.43 kJ/mol se reporta para la reacción estudiada.

La capacidad del PVA-PT para sorber Cd^{2+} se estudia, pero la eficiencia de remoción es baja (12-36 %). La interacción entre el metal y el material polimérico mediante se estudia modelos isotérmicos. El proceso es asociado a una quimisorción (Lagergren) formando una cobertura de monocapa (Langmuir). El proceso es rápido y no se favorece con la temperatura debido a que el fenómeno de desorción se presenta a 45 °C.

La síntesis del PVA+I se logra por la reacción de esterificación Dean Stark entre el PVA y un ácido carboxílico que contiene la función tiocarbamida. La estrategia de síntesis utilizada requiere la obtención previa del brazo espaciador. En las condiciones de una hora de destilación azeotrópica con benceno se obtiene el mayor porcentaje de funcionalización (15 %).

La capacidad del PVA+I para sorber Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} se estudia. Resultados muy promisorios se obtienen en particular para la remoción de Hg^{2+} y

Pb^{2+} . Por el contrario, la eficiencia de remoción es muy baja para Cd^{2+} . La interacción entre los metales y el material polimérico se estudia mediante modelos isotérmicos. El proceso es asociado a una quimisorción (Lagergren) en múltiples sitios activos en su superficie y en su volumen (Freundlich). El proceso de sorción es rápido y ocurre una difusión intrapartícula debido a la interacción de los metales y el material polimérico en su volumen.

Abstract

New PVA derivatives are prepared and its metal ions remotion properties are studied in this work. The PVA functionalized resulting materials, poly (vinyl phenylthionecarbamate) (PVA-PT) and poly [vinyl 4-(3-phenilthioureide) benzoate] (PVA+I), are synthesized based on new approaches and characterized by spectroscopic and thermal methods.

A factorial experimental design is performed to describe the behavior of the microwave-activated reaction between polyvinyl alcohol and phenylisothiocyanate to generated the poly(vinyl phenylthionecarbamate) (PVA-PT). The % functionalization, % yield of PVA-PT and % yield of 1,3-diphenylthiourea linear predictive models are reported. The best experimental set of independent variables achieved for the highest % functionalization (60%), moderate % yield of PVA-PT (42%), and low % yield of unwanted DPT (14%) is: 6 min and 125 °C. The estimated activation energy for the microwave-assisted heterogeneous functionalization reaction is 40.43 kJ/mol.

The PVA-PT ability to remove Cd^{2+} is studied but, the process efficiency is very low (12-36%). The interaction of Cd^{2+} with the material was studied by isotherm models. Chemisorption occurs (Lagergren) and is carried out by a monolayer formation (Langmuir). The adsorption process is fast (Weber) and not favored with temperature. The desorption process takes place at higher temperature (45°C).

PVA+I synthesis is successfully performed by a Dean Stark esterification between PVA and a carboxylic acid, which carries out the designed thiocarbamide function. The synthetic approach involves the introduction of a previously obtained spacer arm. After one hour of benzene azeotropic-distillation, the highest functionalization percentage (15 %) is obtained.

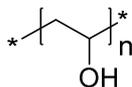
The PVA+I ability to remove Cd^{2+} , is studied and the process efficiency is promising for Hg^{2+} and Pb^{2+} remotion. On the contrary, the sorption effectiveness of Cd^{2+} with PVA+I is very low. The interaction between Hg^{2+} and Pb^{2+} and the material was studied by isotherm models. Chemisorption occurs (Lagergren) and is carried out by a heterogeneous multilayer formation (Freundlich). The adsorption process is very fast (Weber) and intraparticle diffusion occur due to the bulk metal/PVA+I interaction.

Abreviaturas y símbolos

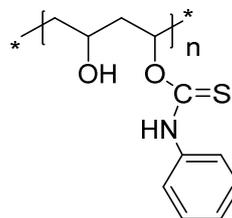
% de F	% de funcionalización
% DFTio	% de rendimiento de difeniltiourea
% E	Porcentaje de remoción del ion metálico
% N	Por ciento de nitrógeno
% PT	% de rendimiento de PVA-PT
% S	Por ciento de azufre
%E	Eficiencia de remoción
°C	Grado Celsius
°K	Grado kelvin
Å	Armstrong
AAS	Espectroscopia de Absorción Atómica
Cd ²⁺ /PVA+I	Aducto del derivado de PVA+I con el ion cadmio (II)
Cd ²⁺ /PVA-PT	Aducto del derivado de PVA-PT con el ion cadmio (II)
Cf	Concentración final
Ci	Concentración inicial
d	Doble
dd	Doble de dobles
DFTio	1,3 difeniltiourea o difeniltiourea
DFT	Siglas en inglés: Density Functional Theory
Diseño factorial 2 ²	Diseño factorial de dos factores a dos niveles
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
g	Gramo
Hg ²⁺ /PVA+I	Aducto del derivado de PVA+I con el ion mercurio (II)
IR	Infrarrojo
J	Joule
m	Señal múltiple
min	Minuto
nm	Nanómetro
Pb ²⁺ /PVA+I	Aducto del derivado de PVA+I con el ion plomo (II)

PITC	Fenilisotiocianato
ppm	Parte por millón
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
Q_{max}	Máxima capacidad de adsorción
R^2	Coefficiente de correlación lineal
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
	Resonancia Magnética Nuclear de
RMN ^{13}C	carbono trece
RMN 1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
s	Señal simple
t	Tiempo
T	Temperatura
	Señal triple o triplete en espectroscopia de
t	RMN
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
δ (IR)	Flexión en el plano
λ	Longitud de onda
ν (IR)	Vibración de valencia
ω (IR)	Flexión fuera del plano

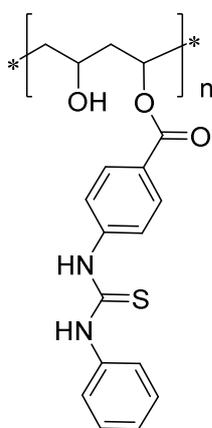
Lista de compuestos



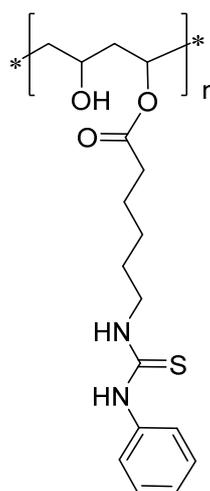
Alcohol polivinílico (PVA)



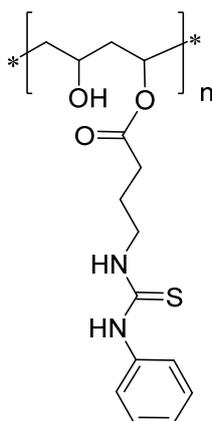
Poli (feniltionocarbamato de vinilo) (PVA-PT)



poli[4-(3-feniltioureido)-benzoato de vinilo] (PVA+I)



poli[6-(3-feniltioureido)-caproato de vinilo] (PVA+II)



poli[4-(3-feniltioureido)-butirato de vinilo] (PVA+III)

Capítulo I: Introducción

Los metales usados de manera industrial y en procesos domésticos introducen cantidades potencialmente tóxicas de metales pesados dentro de la atmósfera, ambientes acuáticos y terrestres (O'Connell *et al.*, 2008), a través de estos medios es posible su entrada dentro de la cadena alimentaria humana generando problemas de salud. Los iones metálicos son tóxicos, algunas veces peligrosos, no-biodegradables y bioacumulables dentro de la cadena alimentaria y de esto deriva la importancia de eliminarlos (Hegazi, 2013). Alternativas de descontaminación del agua y recuperación de estos elementos se estudian activamente debido al negativo impacto ambiental causado por la presencia de los iones metálicos.

La gente utiliza agua contaminada con altas concentraciones de iones metálicos en más de 40 áreas regionales de todo el mundo (Bochkarev *et al.*, 2010) pese a que las investigaciones en los lugares afectados (entre los que se encuentran China, India y México) están seriamente enfocadas a la obtención de métodos que puedan bajar el nivel de los iones metálicos a límites permisibles según su normatividad.

Para los procedimientos terciarios se desarrollan tecnologías sofisticadas basadas en materiales más específicos, diseñados para cada contaminante, llevando a concentraciones metálicas mucho más bajas, haciendo de la química de los materiales poliméricos funcionalizados un área de gran interés y de amplia expansión.

Los materiales poliméricos funcionalizados han sido reconocidos como formadores de un lazo entre la química polimérica convencional y las ciencias de los materiales; al presentar características fisicoquímicas atractivas para su uso como sorbentes por ejemplo su particular estructura les confiere estabilidad química y la presencia de grupos funcionales repetitivos en la cadena polimérica les confiere alta reactividad (Jiang *et al.*, 2009). Uno de los aspectos más interesantes que se investigan en la química de los materiales poliméricos es el estudio de la reactividad de los grupos funcionales ligados a ellos.

La sorción de iones metálicos por los polímeros funcionalizados ocurre como resultado de interacciones fisicoquímicas que se pueden describir mediante mecanismos que incluyen quimisorción, complejación, adsorción-complejación en superficie y poros, intercambio iónico, micro precipitación, condensación de hidróxidos metálicos en la superficie, y adsorción superficial. Para entender cómo el metal es sorbido en el material polimérico funcionalizado, es esencial identificar los grupos funcionales responsables de enlazar al metal (Demirbas, 2008, Nurchi *et al.*, 2010).

Los polímeros funcionalizados pueden incluir grupos funcionales polares como lo son los alcoholes, aldehídos, cetonas, carboxilo, fenólico y grupos de éter. Estos grupos tienen la capacidad para enlazar metales pesados por la donación de un par de electrones. Los grupos funcionales orgánicos derivados de tionocarbamatos y tiocarbamida utilizados como grupos funcionales en materiales poliméricos han sido poco estudiados. Las funciones tionocarbamato y tiocarbamida se han analizado como funciones coordinadoras, reconocedoras y selectivas de iones metálicos en medio acuoso (Montiel *et al.*, 2004, Otazo *et al.*, 2001, Pérez *et al.*, 2000).

En este proyecto se estudia la síntesis y aplicación de nuevos materiales poliméricos funcionalizados con grupos tionocarbamato y tiocarbamida en la sorción de los iones metálicos Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} en medio acuoso, incrementando así la información sobre la síntesis de polímeros funcionalizados y de las interacciones fisicoquímicas que estos materiales presentan con los iones metálicos.

Capítulo II: Estado del arte

2.1. Marco teórico

2.1.1. Efectos negativos sobre la salud de la presencia de iones metálicos pesados en agua

Las aguas naturales, al igual que los minerales, son el principal depósito de elementos químicos en la naturaleza por lo tanto desempeñan un papel importante en el control y comportamiento del elemento en el sistema global.

Tabla 1. Efectos toxicológicos de Cd, Hg y Pb

Especie	Efecto sobre la salud
Cd ²⁺	Inducción de alveolitis intersticial en pulmón, peroxidación lipídica y el daño oxidativo de proteínas en el hígado y el riñón, exalta los efectos de varicocele en testículos, desordenes cerebrales como déficit de atención o hiperactividad y la síntesis anormal de glucocorticoides en placenta. En estudios experimentales con animales, Cd es capaz de inducir neurotoxicidad que incluye trastornos neurológicos, cambios en el neuroquímica normal del cerebro, hemorragia cerebral y edema (Gabbiani <i>et al.</i> , 1967, Johansson <i>et al.</i> , 1984, Mendez Armenta and Ríos, 2007, Nath <i>et al.</i> , 1984, Sheehan <i>et al.</i> , 2014).
Hg ²⁺	A nivel citológico, a bajas concentraciones causa ruptura de la membrana celular, a concentraciones altas causa inactivación celular debido a la formación de aductos de cisteína por ser un agente tio enlazante (Miller, 2012).
Pb ²⁺	Se considera factor causal de disfunción cognitiva, trastornos neuroconductuales, daños neurológicos, hipertensión, la insuficiencia renal y encefalopatía. El plomo es una toxina persistente en el ambiente que causa patologías neurológicas, hematológicas, gastrointestinales, reproductivas, circulatorias e inmunológicas (Patrick, 2006a, Patrick, 2006b).

Los compuestos contaminantes se definen como aquellas moléculas o compuestos químicos que están presentes en cantidades suficientemente tóxicas para afectar la salud de los organismos biológicos (Alloway and Ayres, 1997).

La principal fuente de contaminación por iones metálicos de las aguas se da por las industrias mineras y metal-mecánicas que lanzan sus desechos a lagos, ríos y océanos. Algunos procesos domésticos como el uso de pilas, también han introducido cantidades potencialmente tóxicas de metales pesados dentro de ambientes acuáticos (O'Connell *et al.*, 2008).

Tabla 2. Límites máximos permisibles para Cd, Hg y Pb en aguas

Instrumento Regulatorio	Rango permisible ($\mu\text{g/L}$)			Referencia
	Cd	Hg	Pb	
APHA	5	2	5	(Kumar and Puri, 2012)
WHO	5	1	50	(Kumar and Puri, 2012)
NOM	5	1	25	(SSA, 1994)
EPA	0.25	0.77	2.5	(USEPA, 2015)

Los iones metálicos presentes en las aguas pueden ser absorbidos por los organismos vivos (biodisponibilidad) y causar daños en la salud. Los efectos nocivos de algunos iones se muestran en la Tabla 1. La contaminación por metales pesados se ha convertido en uno de los nueve problemas cruciales de deterioro ambiental según el Programa de la Naciones Unidas para el Medio Ambiente (Wong *et al.*, 2006).

Las normas APHA (Asociación Americana de Salud Pública), WHO (Organización Mundial de la Salud) y NOM (Normas oficiales mexicanas) sobre los límites máximos permisibles de concentración de iones metálicos en aguas de uso y consumo humano, ver Tabla 2, comparten el criterio en común de concentraciones en partes por billón en el nivel de metales pesados ya que el elevado contenido de estos en el agua representa un gran peligro para el hombre,

animales y plantas. Por ello es necesario controlar sistemáticamente la composición del agua, determinar la concentración de especies tóxicas y purificarla.

En lo sucesivo los procesos de tratamiento de aguas se fueron desarrollando y perfeccionando continuamente, surgiendo los procesos primarios y secundarios de las plantas de tratamiento de aguas residuales basadas en procedimientos físico-químicos y microbiológicos, sin embargo, no logran la remoción de los iones metálicos contaminantes. Estos requieren de procesos específicos posteriores. Por otra parte, las tecnologías de potabilización (con excepción de la ósmosis inversa, que tiene un alto costo y grandes dificultades de mantenimiento y funcionamiento) tampoco garantizan concentraciones de los contaminantes metálicos por debajo de los límites máximos permisibles para uso y consumo humano. El desarrollo y/o implementación de técnicas en condiciones reales para la eficaz eliminación de los metales en aguas contaminadas que cumplan los criterios de calidad en las aguas para uso y consumo humano requiere un continuo desarrollo.

2.1.2. Remediación de aguas contaminadas con iones metálicos

En la Tabla 3 se muestran las tecnologías más empleadas para tratar aguas (residuales o naturales) contaminadas con iones de metales pesados. Se observa que con la precipitación química se logra una aceptable reducción de los niveles de metales pesados, alcanzando incluso concentraciones por debajo del límite permisible; sin embargo la precipitación química requiere una gran cantidad de productos químicos para la reducción. Otro inconveniente es la excesiva producción de lodos que requiere un tratamiento adicional, la precipitación lenta del metal, pobre sedimentación, y los negativos impactos ambientales a largo plazo de la disposición de lodos.

Tabla 3. Ejemplos de materiales reportados en los últimos años para la remoción de Cd²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺ de medios acuosos

	Especie	Ci (mg/L)	Materiales	% E	Cf (mg/L)	Cita
Precipitación Química	Cd ²⁺	0.005	Precipitante MEFMAT*	94.8	0.00026	(Duran <i>et al.</i> , 2011)
	Hg ²⁺	0.188	Precipitante BDET	99.9	0.000188	(Blue <i>et al.</i> , 2008)
	Pb ²⁺	100	Precipitante CaO	99.6	0.4	(Chen <i>et al.</i> , 2009)
Filtración por membranas	Cd ²⁺	112.4	Membrana de polisulfona	99	1.124	(Jellouli Ennigrou <i>et al.</i> , 2009)
	Hg ²⁺	0.500	Membrana de cerámica y quitosana	100	0	(Jana <i>et al.</i> , 2011)
	Pb ²⁺	1000	Membrana de nano filtración comercial NF270	74	260	(Al-Rashdi <i>et al.</i> , 2013)
Coagulación -floculación	Cd ²⁺	150	Coagulante Na ₂ S	99.73	0.405	(Charentanyarak, 1999)
	Hg ²⁺	50	Floculante mercaptoacetil polietilenamina	95	2.5	(Xu <i>et al.</i> , 2009)
	Pb ²⁺	1.2	Coagulante cloruro de polidialildimetilamonio	95	0.06	(Hankins <i>et al.</i> , 2006)
Métodos electroquímicos	Cd ²⁺	76.05	Reactor electroquímico con Membrana NEOSEPTA de intercambio iónico	75	19.01	(Ahmed Basha <i>et al.</i> , 2008)
	Hg ²⁺	50	Celda de combustión microbiana con membrana de intercambio aniónico	99.12	0.44	(Wang <i>et al.</i> , 2011)

	Especie	Ci (mg/L)	Materiales	% E	Cf (mg/L)	Cita
Intercambio iónico	Pb ²⁺	150	Celda electrolítica con electrodos de malla de acero inoxidable recubiertas con nanotubos de carbono	99.6	0.6	(Liu <i>et al.</i> , 2013)
	Cd ²⁺	20	Intercambiador iónico NiO	60	8	(Mahmood <i>et al.</i> , 2011)
	Hg ²⁺	4000	Intercambiador iónico 4-vinilpiridina:divinilbenceno	81	760	(Neagu <i>et al.</i> , 2007)
	Pb ²⁺	20.72	Intercambio catiónico poli anilina Sn(IV) molibdato	99.10	0.19	(Al-Othman <i>et al.</i> , 2011)
Adsorción	Cd ²⁺	600	Sorbente PVA-PT	94	36	(Richards, 2007)
	Hg ²⁺	100	Sorbente PET con tiourea	98.6	1.4	(Monier and Abdel-Latif, 2013)
	Pb ²⁺	2072	Sorbente Tezontle Rojo	99.9	2.072	(Ortiz-Polo <i>et al.</i> , 2007, Ponce <i>et al.</i> , 2014)

*MEFMAT: 2-((4-(4-fluorofenil)-5-sulfanil-4H-1,2,4-triazol-3-il)metil)-4-(((4-fluorofenil)metileno)amino)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazo-3-ona; BDET: 1,3-bencenodiamidoetanotiolato

Recientemente, los métodos de intercambio iónico, filtración por membrana y adsorción se han convertido en técnicas alternativas de tratamiento de efluentes inorgánicos. Estos tratamientos ofrecen diversas ventajas tales como rápido proceso, facilidad de operación y control, la flexibilidad para cambiar de temperatura. Debido a que en sistemas de aguas que contienen metales pesados con otros contaminantes orgánicos y/o inorgánicos, la presencia de una especie por lo general impide la eliminación de otra. Normalmente, se requieren pre-tratamientos (primarios y secundarios) que inducen la degradación de

contaminantes orgánicos y/o inorgánicos para la posterior recuperación de metales.

Aunque los métodos de intercambio iónico, filtración por membrana y adsorción se pueden emplear como tratamientos terciarios altamente eficientes en la remoción de metales pesados, es importante tener en cuenta que la selección de la más adecuada depende de algunos parámetros básicos como la concentración inicial del metal. Los materiales que se emplean a grandes concentraciones no son comparables con los que se emplean a nivel traza.

Los materiales sorbentes han sido modificados químicamente para aumentar su capacidad de sorción y su estabilidad, además les proporciona ventajas sobre los sorbentes tradicionales como lo son alta eficacia, fácil regeneración y alta capacidad de reuso.

Los sorbentes modificados diseñados implican un costo de síntesis generalmente elevado que en la mayoría de los casos se justifica por la recuperación de metales valiosos y la simplicidad del proceso empleado. Además, las condiciones de sorción adaptadas en sorbentes de bajo costo, residuos agrícolas, subproductos industriales y polímeros naturales (biomasa) permitirá la eliminación tanto de iones metálicos como de residuos industriales y cosechas agrícolas suponiendo una ventaja adicional.

El diseño de nuevos materiales permitirá además la identificación de condiciones de temperatura, pH y velocidad de sorción, adecuadas para la sorción de iones metálicos pudiéndose aplicar posteriormente para la remediación de iones metálicos de naturaleza similar presentes en suelos.

Una opción consiste en anclar sustancias sobre una matriz sólida que puede ser un soporte orgánico o inorgánico; también puede llevarse a cabo una funcionalización superficial y en este caso el anclaje de la función es mediante la formación de un enlace covalente y en ocasiones, hay materiales como las arcillas pilareadas, que pueden ocluir compuestos orgánicos dentro de sus espacios en el

sólido. En estos casos anteriores se obtienen materiales llamados híbridos (Ruiz-Hitzky, 2001).

2.1.3. Polímeros funcionalizados

La IUPAC define a un material funcionalizado como aquel que exhibe reactividad química específica o que tiene propiedades físicas o usos precisos que dependen de grupos químicos específicos presentes en su estructura (Horie *et al.*, 2004), por lo que se ha considerado un material funcionalizado a los que han sido modificados por varios métodos para incrementar sus capacidades y usos, en la mayoría de los casos se preparan a partir de una introducción de un grupo funcional por medio de interacción covalente con un grupo reactivo, sin que observe la destrucción del material original.

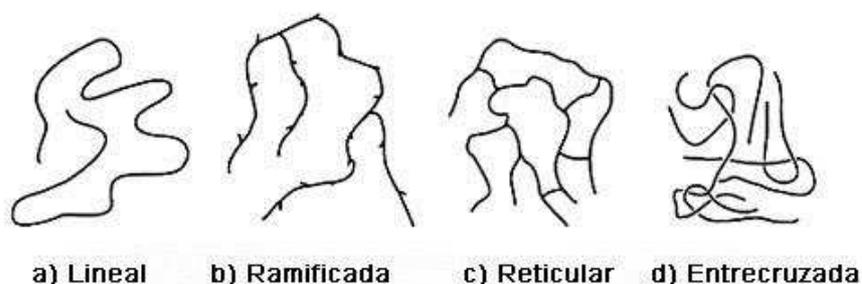


Figura 1. Esquema de las diferentes estructuras moleculares en polímeros (Ehrenstein, 2001)

El diseño de materiales selectivos hacia iones metálicos requiere de procesos sintéticos y con previa modelación y suelen ser costosos (Otazo *et al.*, 2011). Los polímeros tienen ventaja de sobre otros materiales funcionales ya que poseen diferentes sitios de funcionalización que se repiten varias veces en una de las formas mostradas en la Figura 1. En la estructura lineal es en donde los

procesos de sustitución pueden llevarse a cabo más fácilmente debido a su forma simple más o menos regular, sin presencia de ramificaciones que impidan la formación de nuevos enlaces alrededor de sus sitios activos llevando a la formación un nuevo material.

Las reacciones de funcionalización de polímeros permiten generar materiales con nuevas características estructurales, por ejemplo: que respondan con un cambio en su conformación a estímulos de temperatura, pH o fuerza iónica para su uso en aplicaciones biomédicas (Vasile *et al.*, 2009), que puedan ser usados tanto en fase normal como en fase inversa en procesos de intercambio iónico (Fontanals *et al.*, 2010), que tengan alta resistencia a la temperatura para recubrimientos que impide la fricción en partes mecánicas utilizadas en ingeniería (Gao *et al.*, 2004), que posean afinidad hacia iones metálicos tóxicos para su uso en tecnologías de sorción para el tratamiento de aguas residuales cargadas de metales pesados (Barakat, 2010).

2.1.4. Polímeros funcionalizados diseñados para sorber iones metálicos

Los polímeros son materiales orgánicos que pueden servir como materiales funcionales o como polímeros base para posteriores transformaciones, según el diseño planeado. Finalmente, los polímeros se comportan como matrices sólidas que presentan grupos funcionales, ver Figura 2, y en las ciencias ambientales, tienen mucha importancia aquellos que son diseñados para realizar la remoción selectiva de iones metálicos.

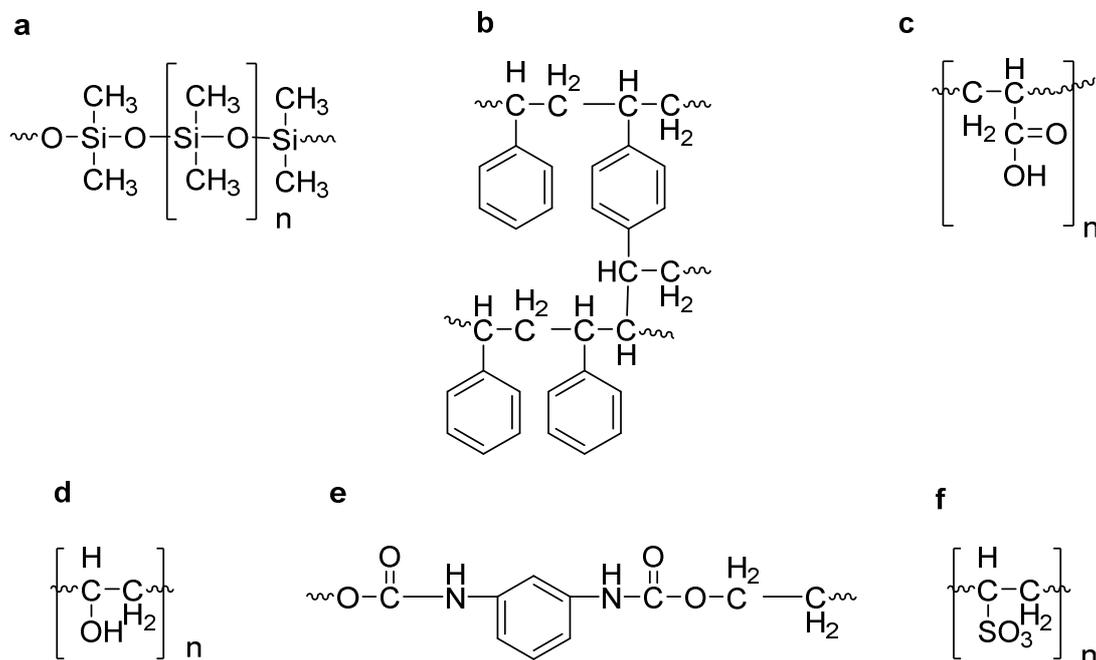


Figura 2. Polímeros base: a) Polisisloxano, b) Copolímero estireno/divinilbenceno, c) Ácido poliacrílico, d) Alcohol polivinílico, e) Poliuretano, f) Ácido polivinil sulfónico

Los polímeros base más utilizados son: el polisiloxano, la resina copolímero estireno/divinilbenceno, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico, la polietilendiamina, el poliuretano, el ácido polivinil sulfónico, entre otros, que presentan una función de fácil transformación posterior, ver Figura 2. Por lo general, son de alto costo y por ello, se estudian funcionalizaciones de la biomasa. También es práctica común la introducción de un brazo espaciador (Otazo *et al.*, 2011, Sartore *et al.*, 1991, Smet *et al.*, 2011, Sperling and Parak, 2010)(Figura 3 paso 2) para facilitar el acceso del analito. Se trata de una cadena carbonada que une covalentemente el soporte sólido y la función ligante que interacciona con el ion. El nuevo producto debe ser estable e insoluble en agua (Otazo *et al.*, 2011, Pollino and Weck, 2005).

En la Tabla 4 se muestran algunos grupos funcionales adecuados para alcanzar una alta selectividad hacia iones metálicos, por lo general son formados

por grupos polares que incluyen amino, alcoholes, aldehídos, cetonas, carboxilo, cianuro, éter, fenólico y grupos de tiol.

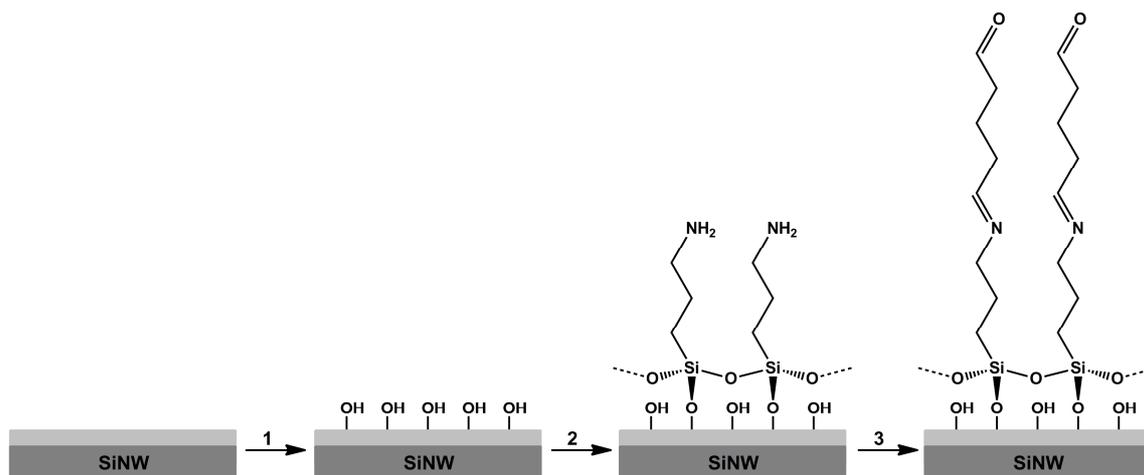


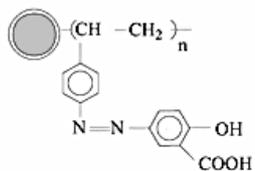
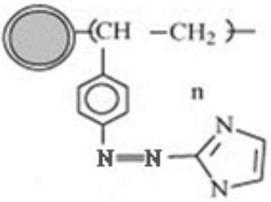
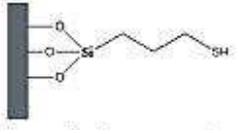
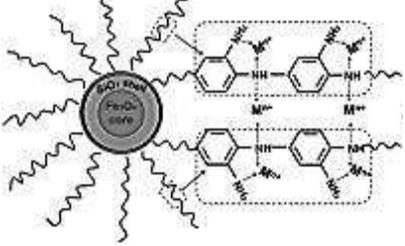
Figura 3. Representación esquemática de la funcionalización superficial de nano cables de silicio (SiNW). Paso 1 hidroxilación de la superficie; paso 2 silanización (introducción de un brazo espaciador) y paso 3 funcionalización con glutaraldehído (Smet *et al.*, 2011)

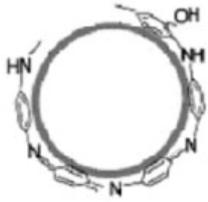
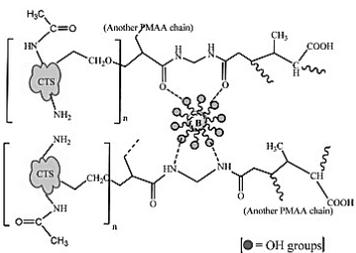
Estos grupos tienen la capacidad hasta cierto punto para enlazar iones de metales pesados por la donación de un par de electrones de estos grupos para formar complejos con los iones metálicos en la solución.

Los polímeros lineales son los más reactivos de acuerdo con su estructura molecular ya que presentan al menos un grupo activo disponible por unidad monomérica. Y estos grupos activos son los responsables de la reacción de funcionalización.

Las investigaciones en los últimos años se dirigen hacia la modificación de polímeros para aumentar su funcionalidad y el alcance de su uso debido a la obtención de grandes resultados al utilizar polímeros funcionalizados como sorbentes de cationes metálicos.

Tabla 4. Ejemplos de materiales poliméricos y sus grupos funcionales aplicados a la extracción de iones metálicos

Polímero funcionalizado	Grupo funcional enlazante	Ion metálico sorbido (máxima capacidad de sorción)	Referencia
	-COOH -N=N	Cu ²⁺ (1.29 mmol/g) Ag ⁺ (1.85 mmol/g) Au ³⁺ (1.61 mmol/g)	(Xu <i>et al.</i> , 2010)
	-N=N- -imidazol	Au ³⁺ (1.7 mmol/g)	(Yin <i>et al.</i> , 2010)
	-SH	Hg ²⁺ (185.19 mg/g) Pb ²⁺ (114.7 mg/g)	(Tao <i>et al.</i> , 2012)
	□NH ₂ □NH□ □N=	As ³⁺ (84.5 mg/g) Cr ³⁺ (77 mg/g) Cu ²⁺ (65 mg/g)	(Zhang <i>et al.</i> , 2012)

Polímero funcionalizado	Grupo funcional enlazante	Ion metálico sorbido (máxima capacidad de sorción)	Referencia
	-NH- -N=	Hg ²⁺ (909.1 mg/g)	(Cui <i>et al.</i> , 2012)
	-COOH	U ⁶⁺ (117.2 mg/g)	(Anirudhan and Rijith, 2012)

La funcionalización de polímeros no se lleva a cabo en un 100 % y por ello existen varios métodos para calcularla. Estos son basados en métodos espectroscópicos (IR y RMN ¹H), de valoración potenciométrica, los basados en la determinación de pesos moleculares, entre otros (Garcı *et al.*, 2003, Han *et al.*, 2013, Li and Gauthier, 2000). El conocimiento del grado de funcionalización es muy importante para explicar el comportamiento de las propiedades sorbentes del material, especialmente si se desea saber si el mecanismo de sorción ocurre superficialmente o en el material volumétrico.

2.1.5. Estrategias de caracterización del mecanismo de sorción de especies químicas por materiales

La caracterización de los procesos de adsorción es frecuentemente llevada a cabo comparando los datos de isothermas de adsorción experimental con modelos

cinéticos e isotérmicos. Los modelos de equilibrio más empleados que describen las isothermas de adsorción son las ecuaciones de Langmuir y Freundlich (Freundlich, 1906, Langmuir, 1916).

Los modelos isotérmicos inicialmente son válidos para la adsorción de un gas en una superficie sólida, sin embargo, tanto Langmuir como Freundlich pueden describir el mismo conjunto de datos de sorción en las fases líquidas-sólidas en ciertos rangos de concentración, en particular, si la concentración es pequeña y/o la sorción en el sólido es grande. El enfoque de ambos modelos es a una relación lineal entre la concentración del soluto en disolución y en el sólido, lo que representa una ventaja adicional debido a que las expresiones lineales facilitan el trabajo estadístico.

Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir describe la máxima capacidad de adsorción del adsorbente sobre las premisas siguientes:

- Una cobertura de monocapa del adsorbato sobre la superficie del adsorbente (no se forman multicapas), ver Figura 4.
- La superficie es homogénea, todos los sitios de sorción son energéticamente idénticos.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.



Figura 4. Cobertura de monocapa del sorbato sobre la superficie del sorbente: Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir está dada por la Ecuación (1).

$$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1)$$

C_e (mg/L) es la concentración en el equilibrio del adsorbato en solución, q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente al equilibrio, K_L (L/mg) es la constante de equilibrio de adsorción la cual está relacionada con la afinidad a los sitios de enlace y Q_{max} (mg/g) es la máxima cantidad adsorbida del ion metálico.

La isoterma de Langmuir es comúnmente útil para describir cualitativamente sistemas donde las moléculas forman enlaces covalentes con la superficie (quimisorción), en estos casos es imposible una sorción en multicapas, sin embargo, cuantitativamente el modelo fracasa al describir una quimisorción debido a que incluso una superficie uniforme puede tener distintos sitios de interacción así que la sorción puede ser al azar, en distintos lugares, lo que provocaría una variación en la energía de sorción.

Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich, que se basa en la asunción de que la adsorción es sobre una superficie heterogénea en una exponencial distribución de sitios y sus energías, ver Figura 5.

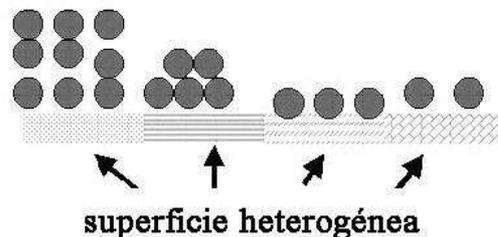


Figura 5. Sorción en una superficie heterogénea: Modelo de Freundlich

La Ecuación (2) se expresa la isoterma de Freundlich

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

Donde K_f (mg/g) y n son las constantes de Freundlich, relacionadas con la capacidad de adsorción del adsorbente y la energía de adsorción respectivamente.

Este modelo es empleado ampliamente para describir la sorción de dos o más residuos sobre un mismo sorbente.

Modelos cinéticos de sorción

La cinética de adsorción describe la relación entre la cantidad de soluto adsorbido en el material y el tiempo. Para futuras aplicaciones es necesario la elucidación de parámetros cinéticos y las características de adsorción del material. Los principales puntos a tener en cuenta son el tiempo de contacto, la temperatura y la concentración inicial del ion metálico en el proceso de adsorción.

Los datos cinéticos de adsorción se analizan mediante las ecuaciones de Lagergren de pseudo primer orden (Lagergren, 1898) y de pseudo segundo orden (Sen Gupta and Bhattacharyya, 2011). La ecuación de pseudo primer orden se expresa mediante la Ecuación (3). El modelo se basa en la asunción de que la velocidad de adsorción es proporcional al número de sitios libres.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t) \quad (3)$$

q_e y q_t son la cantidad de ion metálico sorbida al tiempo de equilibrio y al tiempo t , respectivamente. k_{ad} es la constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1}). La regresión lineal de la gráfica $\log(q_e - q_t)$ vs. t . se utiliza para evaluar este modelo y determinar la constante de velocidad y q_e de la pendiente y el intercepto, respectivamente.

El modelo de pseudo segundo orden se basa en la asunción de que la velocidad de adsorción está relacionada con el cuadrado del número de sitios no ocupados y es representada mediante la Ecuación (4).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad2}(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

K_{ad2} es la constante de velocidad de sorción del ion metálico de pseudo segundo orden (g/mg.min). Los parámetros q_e y la constante de velocidad de pseudo segundo orden se calculan de la pendiente y el intercepto de la gráfica de t/q_t vs. t .

Un tercer modelo cinético existe, el modelo cinético de difusión intrapartícula de Weber y Morris (Weber and Morris, 1963) que se basa en la asunción de que la velocidad de adsorción está limitada por el fenómeno de difusión intrapartícula. La Ecuación (5) es la que rige el proceso.

$$q_t = K_{int} \cdot t^{\frac{1}{2}} + I \quad (5)$$

Donde K_{int} (mg/g min) es la constante de velocidad de difusión intrapartícula, q_t es la capacidad de adsorción (mg/g) e I (mg/g) es la ordenada en el origen que es proporcional al espesor de la capa límite del adsorbente. Si la difusión intrapartícula es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica de q_t vs la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{1/2}$) debería ser una línea recta, que pasará por el origen cuando la difusión intrapartícula sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato.

2.2. Antecedentes

2.2.1. Ionóforos para Cd^{+2} , Pb^{+2} y Hg^{+2}

El desarrollo de ionóforos ha estado enfocado principalmente hacia sustratos selectivos a cationes, aunque en los últimos años se ha impulsado también el estudio de ionóforos para aniones (Schmidtchen and Berger, 1997).

La mayoría de los ionóforos actuales para cationes suelen ser compuestos como los éteres corona, criptandos, esferandos, podandos o bien de naturaleza no macrocíclica. El diseño de estos últimos se ha potenciado en los últimos años, lo cual desde un punto de vista sintético implica una mayor simplicidad en relación con los de naturaleza macrocíclica.

En la Figura 6 a la Figura 8 se muestran ejemplos de ionóforos reportados para Pb^{2+} (Kamata and Onoyama, 1991, Lerchi *et al.*, 1992, Lindner *et al.*, 1984), Cd^{+2} (Hofstetter *et al.*, 1983, Stevens and Freiser, 1991) y Hg^{+2} (Szczepaniak and Oleksy, 1986) respectivamente, que fueron reportados hace varios años.

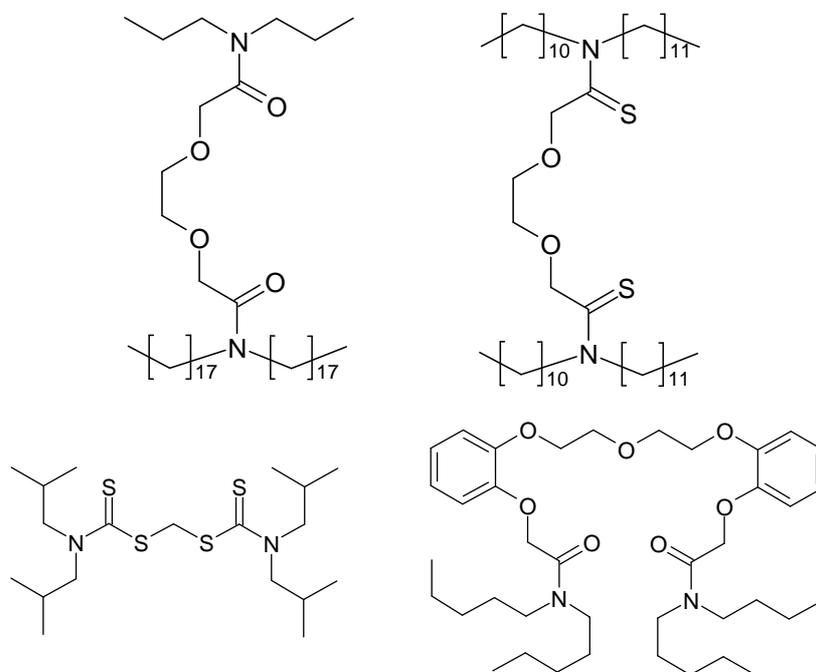


Figura 6. Ionóforos para Pb^{2+}

Los ionóforos para Pb^{2+} son comerciales, ver Figura 6. La presencia del átomo de azufre supone una ventaja frente a metales alcalinos y alcalinotérreos ya que la coordinación preferente del Pb^{2+} supera la de estos metales y aumenta la selectividad ante ellos. Sin embargo, en lo que respecta a metales de transición

este hecho puede ser una limitante debido a que en algunos casos la capacidad de coordinación es similar y pueden ser interferencias más importantes.

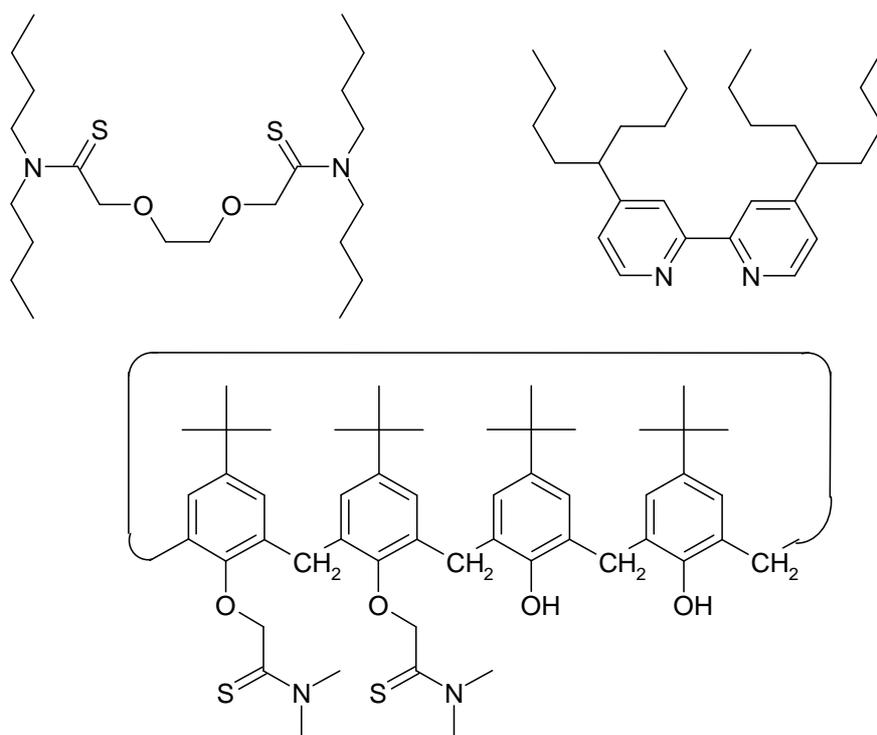


Figura 7. Ionóforos para Cd²⁺

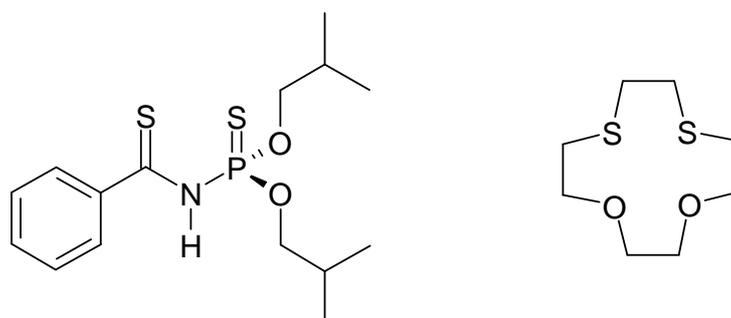


Figura 8. Ionóforos para Hg²⁺

El ionóforo para Cd^{2+} de dioxa-ditioamida brinda una buena selectividad al Cd^{2+} frente a todos los metales alcalinos y los alcalinotérreos, pero se envenena en presencia de Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ y Hg^{2+} , incluso los últimos dos iones inducen su descomposición (Schneider *et al.*, 1980). Sin embargo, es el único ionóforo reconocido comercialmente para cadmio, ver Figura 7.

Por su parte, el ionóforo para Cd^{2+} derivado de bipyridina brinda una muy buena selectividad para el Cd^{2+} frente al Co^{2+} y el Ni^{2+} pero muestra fuertes interferencias del Cu^{2+} y el Zn^{2+} (Stevens and Freiser, 1991). Sin embargo, el ionóforo para cadmio derivado del cloruro de polivinilo ofrece una mejor respuesta ante el Cd^{2+} en presencia del Cu^{2+} (Srivastava *et al.*, 1996), ver Figura 7

Para Hg^{+2} se han reportado (Lai and Shih, 1986, Szczepaniak and Oleksy, 1986) varios sensores basados en agentes quelatantes conocidos para su detección (Figura 8) y estos han sido utilizados en ESI pero presentan una gran cantidad de interferencias, principalmente iones de metales de transición (Bühlmann *et al.*, 1998). También se reporta el uso de algunos sulfóxidos (Bühlmann *et al.*, 1998) como una nueva e interesante clase de ionóforos para Hg^{2+} con limitaciones en el rango de pH del medio. Es importante señalar que ninguno de los ionóforos para Hg^{2+} posee la sensibilidad y la selectividad necesarias para su utilización comercial y ninguno se oferta en el mercado.

También se ha reportado el uso de tioureas como ionóforos en ESI para Pb^{+2} ; y Cd^{+2} (Figura 9) (Otazo-Sanchez *et al.*, 2001, Pérez Marín *et al.*, 1998). Los sensores presentan muy buenas características y solo se describen interferencias apreciables para Hg^{2+} , Ag^+ y Cu^{2+} . Tiene una sensibilidad comparable a la de los ionóforos comerciales y un mayor tiempo de vida (superior a 6 meses).

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de una serie de tioureas (Otazo-Sanchez *et al.*, 2001), se plantea que las furoiltioureas 3-

monosustituidas son las más recomendadas para Pb^{+2} y Hg^{+2} ya que su facilidad de coordinación y liposolubilidad pueden ser fácilmente moduladas. En todos los casos se recomiendan largas cadenas alifáticas como sustituyentes en los anillos de fenilo o furano debido a que incrementan la liposolubilidad y previenen aún más la pérdida de ionóforo de la membrana.

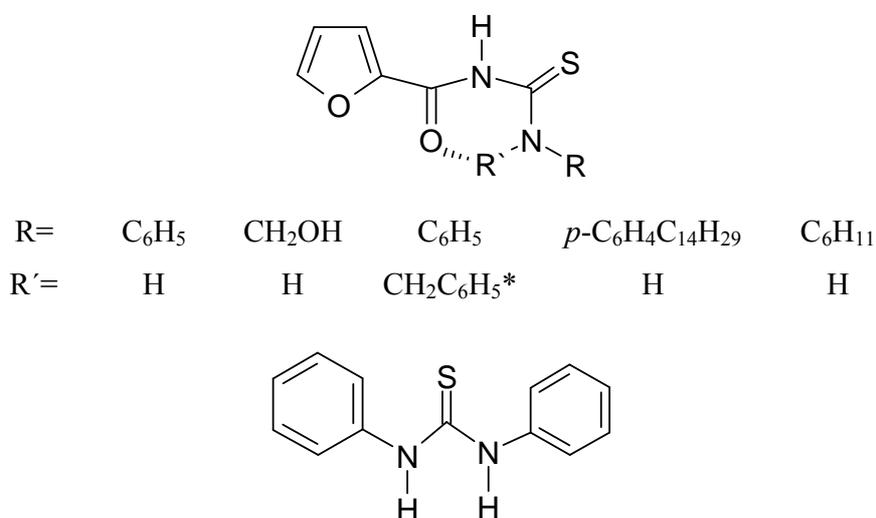


Figura 9. Tioureas como ionóforos para Pb^{+2} , Hg^{+2} y Cd^{+2} . *Cuando R' es bencilo no existe la interacción mostrada en la figura

Las tioureas, al contener un átomo de azufre como donador en su estructura se coordinan preferentemente con algunos metales de transición y los metales pesados. Dependiendo de los grupos presentes se tendrá diferente comportamiento ante la formación de complejos con los iones de estos metales, debido a la variación de los efectos estéricos y electrónicos en el entorno del grupo tiocarbonilo. Las tioureas presentan la ventaja de ser compuestos de fácil obtención y de gran estabilidad química.

Se han descrito dos tioureas como excelentes ionóforos para Hg^{+2} en un amplio rango de pH con una alta selectividad (Otazo-Sanchez *et al.*, 2001, Pérez Marín *et al.*, 1998) (ver Figura 9). Hasta el momento, estos son los mejores reconocedores para este fin.

2.2.2. Métodos de obtención de tioureas y tionocarbamatos

Pocos métodos para la síntesis de este tipo de compuestos se han utilizado. Algunos de estos métodos se mencionan a continuación:

El método más utilizado para obtener las tioureas y los tionocarbamatos es la reacción de adición nucleofílica de aminas y alcoholes o fenoles sobre isotiocianato de alquilo o arilo, ver Figura 10. El método tradicional, ya que la mayoría de los reportes utiliza este método, usa dimetilsulfóxido como disolvente a reflujo por alrededor de dos o tres horas obteniendo rendimientos de entre el 50 y el 75 % (Bauman, 1966, Walter and Bode, 1967).

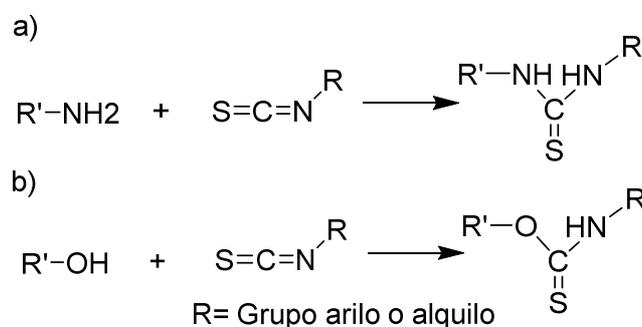


Figura 10. a) Esquema para la obtención de tioureas a partir de isotiocianato y aminas. b) obtención de tionocarbamatos a partir de isotiocianatos y alcoholes

Otro método de obtención de los O-alquiltiocarbamatos (Albores-Velasco *et al.*, 1995), Figura 11 utiliza tiofosgeno como producto de partida y es la única que reporta la obtención de O-feniltiocarbamatos, que por el método tradicional no ha

sido posible. Este método da rendimientos muy bajos, y tiene el importante inconveniente de usar tiofosgeno.

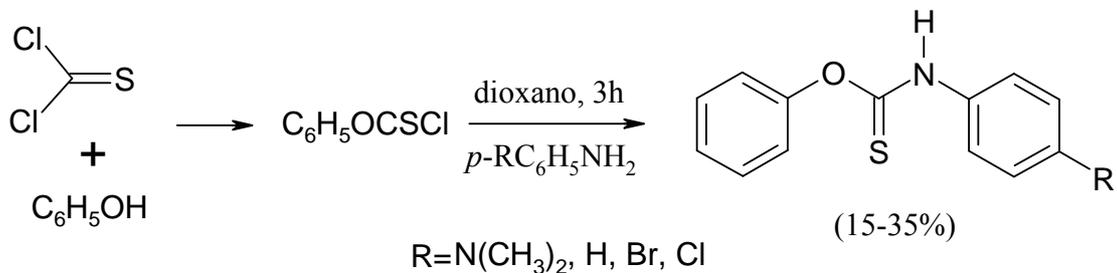


Figura 11. Obtención de tiocarbamatos a partir de tiofosgeno

La síntesis de tiocarbamatos utilizando radiación de microondas también se ha descrito (Besson *et al.*, 1998) y se comparó con el método tradicional es decir mediante la reacción a reflujo del isotiocianato apropiado con el alcohol correspondiente. La reacción se llevó cabo en presencia de una base (hidruro de sodio) y en ausencia de la misma, con el alcohol correspondiente como disolvente a reflujo (temperatura de ebullición del alcohol) y presión atmosférica. Reducciones drásticas en los tiempos de reacción y mejoras en los rendimientos se obtuvieron en comparación con el método tradicional Figura 12.

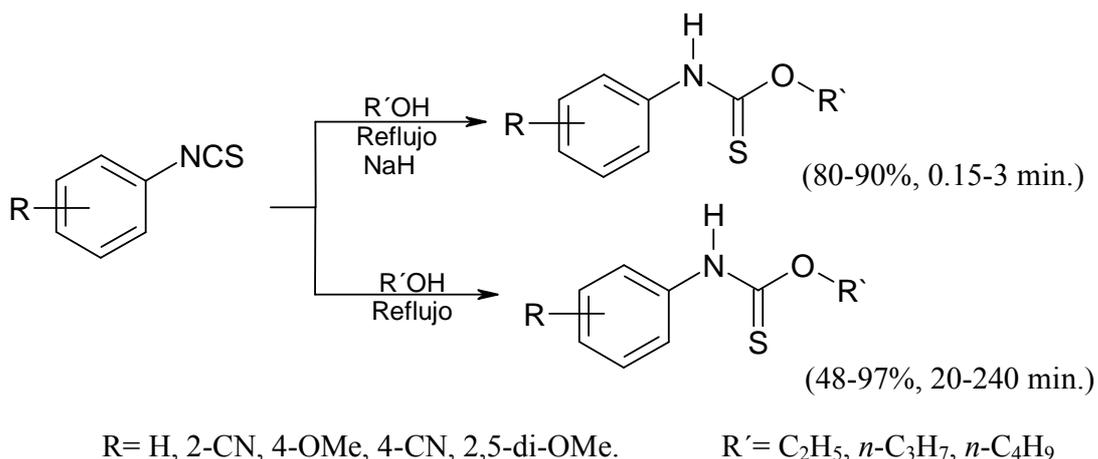


Figura 12. Obtención de Tiocarbamatos

Los aciltioncarbamatos han sido usados para diversos fines. En la literatura se describe el empleo de estos compuestos en la minería como agentes de extracción de metales en la flotación de minerales (Quas *et al.*, 2000), en la construcción de biosensores (Watcher, 1989) capaces de interactuar selectivamente con biomoléculas como herbicidas (Gray and Pallos, 1988, Loher *et al.*, 1996) y fungicidas (Quante *et al.*, 1996).

2.2.3. Reacciones químicas de funcionalización de polímeros

Dos rutas principales se prueban en la funcionalización de polímeros, por un lado la polimerización o copolimerización de monómeros que contienen los grupos funcionales deseados y por otro lado modificaciones resultantes de la introducción de un ligando específico sobre polímeros preformados, esta última ruta de síntesis es la más usada ya que permite partir de un material cuyas propiedades y características ya son conocidas. Además, esta técnica es menos laboriosa y más simple desde el punto de vista sintético y por supuesto, más económica (Martinelli *et al.*, 2003).

Las funciones que contienen azufre han dado los mejores resultados en cuanto a la selectividad y efectividad de remoción de iones metálicos de alta toxicidad (Otazo *et al.*, 2011). En la última década la aplicación y estudio de las funciones tionocarbamoilo y tiourea se han analizado como funciones coordinadoras, reconocedoras y selectivas de iones de metálicos en medio acuoso. Ambos grupos funcionales tienen la característica de que solo se diferencian en la sustitución de un átomo de nitrógeno por uno de oxígeno (Arias *et al.*, 2001, Castro *et al.*, 2003, Estevez *et al.*, 2005, Montiel *et al.*, 2004, Otazo *et al.*, 2001, Otazo *et al.*, 2002, Pérez *et al.*, 2000).

En la Figura 13 se muestra la introducción de un grupo similar a la tiourea sobre una matriz polimérica. La modificación de la paja de trigo *Triticum aestivum*

(WS) con urea bajo el efecto de la radiación microondas consiste en mezclar urea y WS en una relación de masa de 1:2, y exponer la mezcla a radiación de microondas de 2450 MHz durante 12 minutos. El producto se hierve en agua posteriormente durante 30 minutos, se filtra y seca a 80 °C.

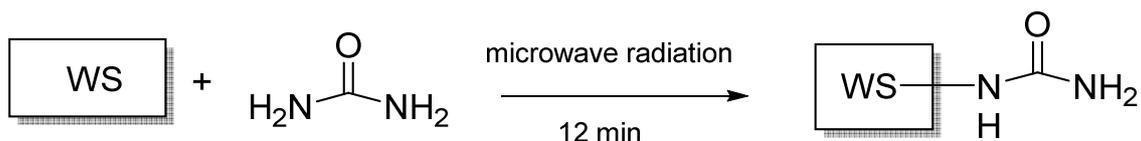


Figura 13. Esquema de obtención de trigo modificado con urea (Farooq *et al.*, 2011)

El compuesto modificado (MWS) contiene en su estructura los grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y amino. Con la radiación de microondas no se necesita utilizar disolventes auxiliares, así el proceso no añade ningún vapor dañino al ambiente ofreciendo una ventaja adicional. Este adsorbente muestra una máxima capacidad quelatante de 39.22 mg/g para Cd^{2+} (Farooq *et al.*, 2011).

La inmovilización covalente de la función tionocarbamato también se ha reportado en matrices poliméricas, por ejemplo el carbamato de celulosa se ha sintetizado con varios métodos entre los cuales se encuentra síntesis catalítica con dilaureato de dibutilestaño, por este método se obtiene carbamato de celulosa sin subproductos (Mormann and Michel, 2002), la impregnación supercrítica con dióxido de carbono en algodón de celulosa (Yin *et al.*, 2007). En la Figura 14 se observa el tratamiento no alcalino de celulosa con etilenglicol, urea y LiCl (Thi To Vo *et al.*, 2010).

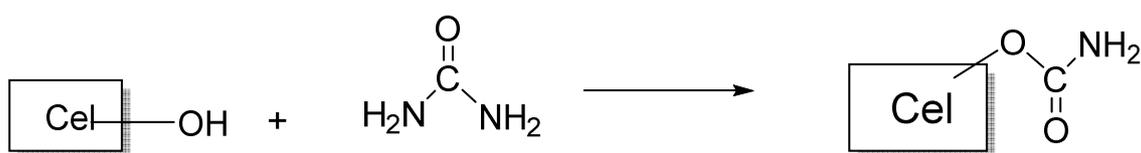


Figura 14. Síntesis de carbamato de celulosa (Thi To Vo *et al.*, 2010)

La radiación de microondas se ha utilizado para producir agentes quelatantes del gabazo de la caña de azúcar por reacción de la urea con sitios reactivos presentes en el gabazo. Estos adsorbentes muestran una máxima capacidad quelatante de 76 mg/ g para Cu (II) y 280 mg/g (Orlando *et al.*, 2002).

La función carbamato se originará en los grupos OH de la matriz celulósica y la urea introducida mediante una reacción de adición nucleofílica, tal como se esquematiza en la Figura 14. Los grupos hidroxilos de azúcares poseen diferencias en reactividad y selectividad, por lo tanto, no es tarea sencilla lograr la unión de un sustrato a un determinado grupo hidroxilo, ya que este tipo de reacciones dan una mezcla de productos y en ocasiones los rendimientos son pobres. Un polímero sintético con grupos -OH más equivalentes y disponibles como el alcohol polivinílico aumenta la probabilidad de reacciones de funcionalización más eficaces.

2.2.4. Reacciones de funcionalización del PVA

El alcohol polivinílico (PVA) tiene grupos OH sujetos a la cadena principal los cuales son de fácil acceso y transformación (Hassan and Peppas, 2000). La reacción entre el PVA y el fenilisotiocianato (PITC) se describe brevemente en la literatura (Al-Fulajij *et al.*, 2005) y se genera el correspondiente éster polimérico de tionocarbamato. La reacción se lleva a cabo después de 3 horas, usando piridina como catalizador, el producto se purifica en etanol. El material derivado de la reacción probablemente se encuentra impuro debido al % de nitrógeno reportado es más alto que el teórico (7.82 %). Las señales correspondientes a los distintos hidrógenos se identifican además en el material mediante RMN de ^1H en DMSO- d_6 y pocas bandas se asignaron mediante espectroscopia de IR.

El PVA también se ha funcionalizado con 1,6-hexametilendiisocianato, produciendo un nuevo material polimérico usado como aditivo lubricante (Moreno *et al.*, 2012). Adicionalmente, el PVA funcionalizado con 4-maleimido

fenilisocianato se ha estudiado para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del polímero de partida (Gaina *et al.*, 2012).

El primer estudio de la reacción de funcionalización de PVA con PITC se realizó mediante calentamiento convencional en condiciones heterogéneas, ver Figura 15: 1,0 g (0,023 mol) de PVA y 3 mL (0,025 mol) PITC se agitan y se calientan en un baño de aceite a 170 °C. El producto, PVA-PT, se separa fácilmente de crudo de reacción mediante lavados con acetona. El PVA-PT es insoluble en disolventes orgánicos convencionales, tales como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , y $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ y ligeramente soluble en DMSO.

El PVA-PT se evaluó como material sorbente de Mn^{2+} en agua; el polímero muestra un alto %E (97 %) hacia el metal, y se reporta además buen %E para los iones Cu^{2+} y Cd^{2+} (Richards *et al.*, 2015).

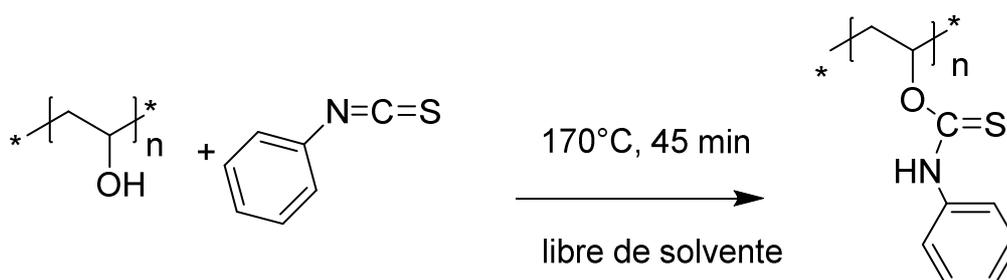


Figura 15. Esquema de síntesis del PVA-PT (Richards *et al.*, 2015)

El método convencional de la síntesis del PVA-PT es peligroso y difícil de controlar por la temperatura elevada, por lo cual parte del siguiente trabajo se enfocó en la mejora del proceso de síntesis aplicando el método de la síntesis asistida por microondas.

Capítulo III: Objetivos

3.1. Objetivo General

Preparar y caracterizar nuevos materiales mediante la introducción de las funciones feniltionocarbamoilo y feniltioureido al alcohol polivinílico, para estudiar sus propiedades sorbentes ante Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} en medio acuoso, con vistas a su posible aplicación en la remediación de aguas contaminadas.

3.1.1. Objetivos Específicos

1. Evaluar la reacción activada por microondas entre el fenilisotiocianato y el alcohol polivinílico aplicando un diseño factorial 2^2 para cuantificar la influencia de las variables tiempo y temperatura en el % de rendimiento y % de funcionalización del producto [poli (tionocarbamato de vinilo), (PVA-PT)], así como el % de rendimiento de la difeniltiourea (DFTio) como producto no deseado.
2. Optimizar la síntesis del PVA-PT mediante el método de microondas y su escalado en múltiples vasos.
3. Calcular la energía de activación de la reacción de funcionalización del PVA con el fenilisotiocianato asistida por microondas, utilizando el % funcionalización calculado mediante el polinomio, a diferentes temperaturas a un tiempo fijo, y aplicando el modelo linealizado de Arrhenius.
4. Identificar el PVA-PT obtenido mediante acción de microondas, mediante espectroscopia de IR y Raman y completar su caracterización por análisis elemental, espectroscopía de RMN de ^{13}C en estado sólido, calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico.

5. Determinar el % de eficiencia de sorción y estudiar el tipo de interacción existente entre el Cd^{2+} y el PVA-PT mediante el ajuste de los datos experimentales de las isothermas de reacción (a dos temperaturas) con los modelos de Langmuir, Freundlich, Lagergren y Weber-Morris.
6. Sintetizar y caracterizar mediante RMN de ^1H y ^{13}C en DMSO-d_6 tres ácidos carboxílicos de los brazos espaciadores que portan el grupo feniltioureido terminal para funcionalizar posteriormente el alcohol polivinílico mediante una reacción de esterificación. Estos son: ácido 4-(3-feniltioureido) benzoico (I) y ácido 6-(3-feniltioureido) hexanoico (II), y el ácido 4-(3-feniltioureido) butanoico (III).
7. Establecer los procedimientos con las condiciones preliminares para lograr la reacción de esterificación en fase homogénea entre el PVA y los brazos espaciadores I, II y III.
8. Caracterizar el material PVA+I mediante métodos espectroscópicos (IR, Raman, RMN de ^1H) y térmicos de análisis (termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido).
9. Determinar el % de eficiencia de sorción y estudiar el tipo de interacción existente entre el Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} y el PVA+I mediante el ajuste de los datos experimentales de las isothermas de reacción con los modelos de Langmuir, Freundlich, Lagergren y Weber-Morris.

Capítulo IV: Metodología

4.1. Búsqueda bibliográfica

La bibliografía se actualizó mediante el soporte informático digital, obteniendo los originales en formatos .pdf desde sitios y bibliotecas del sistema de bases de datos de la biblioteca virtual de la UAEH y la BUAP (*ACS Publications, Springer, ScienceDirect, Web of Science, CASFinder, Medline, EBSCO, PubMed, ChemSpyder*). Estas se complementan con la búsqueda en bases de datos de patentes (*patentsonline.com*), utilizando palabras claves:

PVA derivative, functionalization, microwave-assisted synthesis, experimental design, Poly (vinyl phenylthionecarbamate), DSC/TGA, pyrolysis, GC/MS, sorption, Freundlich isotherm, Weber-Morris model, Lagergren model.

El programa *EndNote* se utilizó como gestor de referencias bibliográficas basado en Web.

4.2. Reactivos

En la Tabla 5 se presentan los reactivos utilizados durante el desarrollo del trabajo experimental.

Tabla 5. Sustancias utilizadas para el desarrollo de experimentos

Reactivo	Formula Química	Marca comercial	Pureza (%)
Acetona	CH_3COCH_3	Aldrich	98
Ácido acrílico	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	Sigma-Aldrich	99
Ácido Clorhídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37
Ácido Nítrico	HNO_3	Sigma-Aldrich	70
Acido p-amino benzoico	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	Aldrich	99
Ácido γ -aminobutírico	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Sigma-Aldrich	99

Reactivo	Formula Química	Marca comercial	Pureza (%)
Ácido δ-aminocaproico	$H_2N(CH_2)_5CO_2H$	Sigma-Aldrich	99
Agua des ionizada, 18.2 MΩ.cm	H_2O	--	--
Alcohol Polivinílico, Mw 31,000- 50,000 uma	$[CH_2-CH(OH)]_n$	Sigma-Aldrich	98-99
Benceno	C_6H_6	Sigma-Aldrich	99.9
Dimetilsulfóxido	$(CH_3)_2SO$	Sigma-Aldrich	99.9
Dimetilsulfóxido, d_6	$(CD_3)_2SO$	Sigma-Aldrich	99.96
Estándar de cadmio, 1000 mg/L	--	Hycel	
Estándar de mercurio, 1000 mg/L	--	Hycel	
Estándar de plomo, 1000 mg/L	--	Hycel	
Éter de petróleo	--	Sigma-Aldrich	95
Fenilisotiocianato	C_7H_5NS	Aldrich	98
Hexano	C_6H_{14}	Sigma-Aldrich	95
Hidróxido de sodio	$NaOH$	Sigma-Aldrich	98
Nitrato de Cadmio	$Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$	Química Meyer	99
Nitrato de Mercurio	$Hg(NO_3)_2$	Sigma-Aldrich	99.9

Reactivo	Formula Química	Marca comercial	Pureza (%)
Nitrato de Plomo	$Pb(NO_3)_2$	Química Meyer	99
Piridina	C_5H_5N	Sigma-Aldrich	99

4.3. Síntesis

4.3.1. Síntesis del PVA-PT mediante acción de microondas

En el vaso sensor del horno *Microwave Accelerated Reaction System* MARS 5 se introducen 0.5 g de PVA y 1.5 mL de fenilisotiocianato y se irradia. Las condiciones de irradiación son: frecuencia: 2.45 GHz, potencia: 600 W, temperatura (T): 125 y 135°C, rampa de calentamiento: 5 min, tiempo de exposición a la radicación (t): 4 y 6 min y tiempo de enfriamiento: 5 min. La temperatura se controla *in situ* con un sensor de temperatura RTP-300 Plus. La presión se mide y registra con el sensor de presión ESP-1500 Plus.

El sólido resultante se lava con dos porciones de hexano (4 mL c/u) para extraer el fenilisotiocianato remanente. La DFTio, formada *in situ* se lava varias veces con acetona, hasta eliminarla por completo. El producto PVA-PT se coloca en desecadora 4 días y se pesa. El rendimiento teórico se calcula mediante la masa molecular del PVA-PT que resulta de asumir el 100 % de funcionalización del PVA inicial. Los valores de % rendimiento experimental que aparece en la Tabla 5 se calculan como es usual, utilizando las masas de PVA-PT obtenidas en cada experimento.

4.3.2. Síntesis de los brazos espaciadores: ácido 4-(3-feniltioureido) benzoico (I) y ácido 6-(3-feniltioureido) hexanoico (II), y el ácido 4-(3-feniltioureido) butanoico (III)

0.5 g del aminoácido se disuelven en 5 mL de una solución de piridina: agua (1:1). La solución se mantiene a 40°C y se coloca a pH=9 con la adición de NaOH, el pH se mide en la solución con tiras indicadoras de pH. Un equivalente molar de fenilisotiocianato se adicionó, se agita vigorosamente manteniendo la temperatura a 40°C por 30 minutos. El producto de la reacción I, II o III se purifica del crudo de reacción por filtración (I), o extracción (II y III).

4.3.3. Síntesis de los derivados funcionalizados del PVA: poli [4-(3-feniltioureido)-benzoato de vinilo] (PVA+I), poli [6-(3-feniltioureido)-caproato de vinilo] (PVA+II) y poli [4-(3-feniltioureido)-butirato de vinilo] (PVA+III)

0.5 g (0.006 moles) de PVA sólido se disuelve en DMSO utilizando la técnica reportada en la literatura (Chetri *et al.*, 1996). Enseguida un equivalente molar del brazo espaciador I, II o III se adicionó. El equipo Dean-Stark de destilación azeotrópica se montó, benceno y tolueno se utilizaron como disolvente de manera separada. La mezcla se calienta a reflujo durante el periodo de 30 a 60 minutos. Transcurrido el tiempo de reacción los derivados PVA+I, PVA+II o PVA+III son precipitados con una mezcla éter de petróleo: acetona (3:1). El producto se lava con cloroformo y se seca al aire.

4.4. Tratamiento estadístico

4.4.1. Diseño factorial 2² de la síntesis del PVA-PT mediante acción de microondas

El diseño factorial 2² se lleva a cabo. La Tabla 6 muestra las variables y los niveles utilizados.

Tabla 6. Variables de entrada del diseño factorial 2²

Número de experimento	Factores Control		Matriz de diseño núm. de réplicas		
	t(min)	T (°C)	1	2	3
1	4	125	1	2	3
4	6	125	4	5	6
3	4	135	7	8	9
4	6	135	10	11	12

Para cada experimento se realizaron tres réplicas, lo cual hace un total de 12 corridas. Los parámetros de sensibilidad se calculan utilizando el *software* MINITAB versión 14 para Windows (Minitab, 2003), aplicando el método 2².

Los siguientes factores respuesta fueron determinados para cada experimento al término de la reacción.

- a) El % de funcionalización: Calculado considerando el % de N teórico (7.81 %) para el 100 % de transformación de grupos –OH a –O (CS) N (H) (C₆H₅) y comparándolo con el experimental. El análisis gravimétrico elemental se llevó a cabo en el equipo Perkin Elmer, Series II, CHNS/O 2400.

- b) El % de rendimiento del PVA-PT: Calculado basado en el rendimiento teórico, en el cual se considera el peso molecular ($M=179.24$ g/mol) como el 100% de grupos $-OH$ transformados a $-O$ (CS) N (H) (C_6H_5).
- c) El % de rendimiento de DFTio. Calculado basado en el rendimiento teórico, el cual considera la formación de DFTio a partir de la hidrólisis de PITC (Castro *et al.*, 1985) como única reacción (estequiometría 2:1, PITC: DFTio). La DFTio fue recuperada de los extractos de acetona, secada al aire y pesada.

4.4.2. Diseño Simplex de la síntesis del PVA-PT mediante la acción de microondas

El método Simplex (Walters *et al.*, 1991) se aplicó al % de rendimiento de PVA-PT (esta variable se eligió porque no conlleva costos suplementarios) en función de los factores de tiempo de exposición a la radicación (t) y la temperatura (T) de reacción. La evolución del Simplex se llevó a cabo reemplazando el punto de peor rendimiento por su simétrico con respecto al centroide de la hiperface formada por los puntos Simplex restantes. La regla anterior se repite. El criterio de tope fue el tiempo y temperatura de radicación de microondas máximo tolerado por el polímero funcionalizado. Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado. En cada punto del Simplex se calculó el % funcionalización y % rendimiento de DFTio.

4.4.3. Escalado de la síntesis del PVA-PT mediante la acción de microondas

El escalado de la síntesis del PVA-PT asistida por microondas se llevó a cabo de 0.5 a 5.0 g de PVA, con los 10 vasos del horno *Microwave Accelerated Reaction System* MARS 5 colocando la cantidad máxima permitida de materia prima para cada vaso de 0.5 g, frecuencia de 2.45 GHz, potencia de 300 a 600 W. El producto

de cada vaso al finalizar se juntó, se lavó y peso mediante el método ya reportado (Gómez *et al.*, 2013). Cada experimento se realizó por triplicado.

4.4.4. Cálculo de la energía de activación de la reacción de funcionalización del PVA-PT asistida por microondas

La Ecuación (10) de predicción del % de funcionalización (obtenido mediante el previo análisis factorial 2² de la síntesis de microondas del PVA-PT) se utiliza para el cálculo de la energía de activación en el rango de temperatura de 123 a 137 °C (396 to 410 K), con 5 minutos de exposición a la radiación de microondas. El modelo de Arrhenius usado asume la dependencia del % de funcionalización a la temperatura de reacción como muestra la Ecuación (6).

$$\% \text{ funcionalización}_{(T)} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

Donde E_a es la energía de activación, A es el coeficiente pre-exponencial, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura (K).

4.5. Caracterización

4.5.1. Identificación del PVA-PT mediante espectroscopía de IR y Raman

El PVA-PT se identifica por las bandas IR y Raman reportadas para el grupo tionocarbamoilo del PVA-PT (Barajas, 2005, Richards *et al.*, 2015) que corroboran la funcionalización del polímero. Datos espectroscópicos del PVA-PT : IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3340 (O-H), 3060(C-H_{ar}), 2910 and 2940 (C-H_{alip}), 1710 (C=O), 1599 (C=C), 1526 (tioureido I), 1314 (tioureido II), 1219 (tioureido III), 1050-1026 (C-O-C); δ : 1429 (CH₂), 1330 (C-H and OH); ω : 756 (C-H_{ar}). Raman (cm⁻¹) ν : 3045(C-H_{ar}), 2920 (C-H), 1750 (C=C), 1430 (tioureido II), 1250 (tioureido III), 1000 (fenilo), 614 (tioureido IV); δ : 1445 (CH₂). Máximo rendimiento obtenido: 0.9209 g (45.26%). Análisis Elemental experimental: máximo % N obtenido 4.67. (Valor

teórico para un 100% de funcionalización: % N 7.82). La DFTio fue identificada por su punto de fusión (Exp. 154°C. Lit.(Vogel, 1956) 154°C) e IR.(Panicker *et al.*, 2010).

4.5.2. Espectroscopía de RMN de ^{13}C en estado sólidos del PVA-PT

El espectro de RMN del núcleo ^{13}C en estado sólido se obtuvo en el equipo Bruker ASX300 con una frecuencia de observación de 75 MHz con la combinación de técnicas MAS/CP desacoplamiento de alta potencia.

4.5.3. Caracterización térmica del PVA-PT

La síntesis del PVA-PT asistida por microondas (Gómez *et al.*, 2013) fue seleccionada sobre la base de seguridad y reproducibilidad. El grado de funcionalización del PVA en estas condiciones es del 60 %. El polímero fue triturado y tamizado separando el producto con tamaño de partícula de 850 μm . Una muestra de 14.2 mg de PVA-PT se tomó y se llevó al equipo STA 449 F3 Júpiter- TG-DSC Simultáneo. El estudio se llevó a cabo bajo atmósfera inerte, empleando una línea de nitrógeno. A una temperatura de los 25 a los 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Los cambios en la entalpía y la capacidad calorífica se determinaron mediante la curva del DSC calculando las áreas bajo los picos, mediante el *software* Proteus para Windows.

4.5.4. Caracterización del PVA+I mediante espectroscopía de IR y Raman

Los espectros IR se obtuvieron en el equipo Perkin-Elmer System 2000 FT-IR con pastilla de KBr, se trabajó en un intervalo de espectro de 4000 a 400 cm^{-1} .

Los espectros Raman se obtuvieron en el equipo Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-RAMAN, con un láser Nd: YAG a 1064 nm, en un intervalo de espectro de 3600 a 100 cm^{-1} .

4.5.5. Espectroscopía de RMN de ^1H del PVA+I

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se obtuvieron en el espectrómetro VARIAN VNMR de 400 MHz utilizando $\text{DMSO}_{\text{d}6}$ como disolvente.

4.5.6. Estudio térmico de PVA+I

La síntesis del compuesto PVA+I fue desarrollada como se describe en el apartado 4.3.3. El polímero fue triturado. Una muestra de 11.0 mg de PVA+I se tomó y se llevó al equipo STA 449 F3 Júpiter- TG-DSC Simultáneo. El estudio se llevó a cabo bajo atmósfera inerte, empleando una línea de nitrógeno. A una temperatura de los 25 a los 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto.

4.6. Estudios de sorción de los materiales con diferentes iones

4.6.1. Estudio de sorción de los sistemas $\text{Cd}^{2+}/\text{PVA-PT}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{PVA+I}$, $\text{Hg}^{2+}/\text{PVA+I}$ y $\text{Pb}^{2+}/\text{PVA+I}$

Las soluciones de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} fueron preparadas en un matraz volumétrico de 250 mL con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada.

Los experimentos de sorción en batch se llevaron a cabo a una concentración inicial de 100 mg/L para los sistemas $\text{Cd}^{2+}/\text{PVA-PT}$ (a 22 y 45°C), $\text{Hg}^{2+}/\text{PVA+I}$ (a 22°C) y $\text{Pb}^{2+}/\text{PVA+I}$ (a 22°C). Y una concentración inicial de 50 mg/L para el sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{PVA+I}$ (a 22°C). Los experimentos de sorción en batch se llevaron a cabo en un vaso de precipitados de 100 mL provisto de una mosca de agitación magnética. 0.25 g del polímero (PVA-PT o PVA+I) y 50 mL de solución del ion metálico se ponen en contacto, la agitación y la temperatura se

controlaron mediante un baño termostático con agitación durante tiempos definidos. Transcurrido el tiempo se toman alícuotas de la solución y se aforan a 5 mL con una solución HNO₃ 1 %. Las muestras se conservan para futuras mediciones. Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado.

El porcentaje de remoción del ion metálico (% E) fue calculado de la diferencia entre la concentración inicial (C_i) y la concentración final de cada experimento, utilizando la Ecuación (8). C_i y C_f fueron determinadas mediante el equipo VARIAN modelo SPECTRAA.880 con *software* versión 2.10.

$$\%E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (8)$$

4.6.2. Isotermas de sorción de los sistemas Cd²⁺/PVA-PT, Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I

Los experimentos se llevaron a cabo en un vaso de precipitados de 100 mL provisto de una mosca de agitación magnética. 0.25 g del polímero (PVA-PT o PVA+I) se puso en contacto con 50 mL de solución del ion metálico a 5 diferentes concentraciones (50-600 mg/L) a 22 °C. Después de 3 horas, la concentración en el de Cd²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺ en el equilibrio se determinó mediante AA. La capacidad de sorción (q_e, mg/g) para los sistemas Cd²⁺/PVA-PT, Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I se calculó mediante la Ecuación (9).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{W} \quad (9)$$

Capítulo V: Resultados y discusión

PARTE A-I: POLI (FENILTIONOCARBAMATO DE VINILO)

Los resultados acerca del PVA funcionalizado con el grupo tionocarbamoilo se discuten en esta primera parte. En particular, una nueva opción para la reacción del PVA con fenilisotiocianato (PITC) se abordó utilizando la activación por medio de microondas, ya que según lo reportado, esta reacción de funcionalización en fase heterogénea alcanza altas temperaturas, es difícil de controlar y se forman grandes cantidades de difeniltiourea como producto colateral (Richards, 2007, Richards, 2011, Richards *et al.*, 2008, Richards *et al.*, 2015).

Los resultados de los diseños experimentales factorial y Simplex como método estadístico de análisis para identificar las mejores condiciones de tiempo y temperatura para este nuevo método se discuten con los modelos predictivos obtenidos para el % de funcionalización y % de rendimientos de PVA-PT, y 1,3-difeniltiourea (DFTio) y se reporta la energía de activación de la reacción. Por otra parte, la caracterización del PVA-PT se complementa con RMN de ^{13}C en estado sólido, los métodos térmicos de análisis, así como el mecanismo de degradación pirolítica en atmosfera inerte.

5.1. Preparación del PVA-PT

5.1.1. Síntesis del PVA-PT mediante la acción de microondas

El estudio inicial fue dirigido a encontrar las condiciones de funcionalización más adecuadas. Intentos no exitosos se llevaron a cabo en disolventes como acetona y piridina seca. Finalmente, la transformación se llevó a cabo en condiciones heterogéneas. La Figura 16 muestra el procedimiento de reacción para la preparación del poli (tionocarbamato de vinilo) (PVA-PT). En estas condiciones ocurre la reacción indeseable de hidrólisis del PITC (Castro *et al.*, 1985) formando DFTio como producto colateral (Figura 17) que es fácilmente extraída con lavados de acetona. El PVA-PT es insoluble en disolventes orgánicos convencionales como cloroformo, diclorometano, acetona y dimetilsulfóxido.

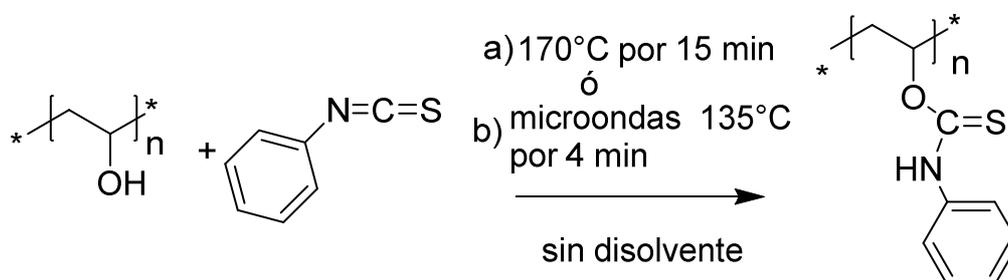


Figura 16. Preparación del PVA-PT (Gómez *et al.*, 2013, Richards *et al.*, 2015)

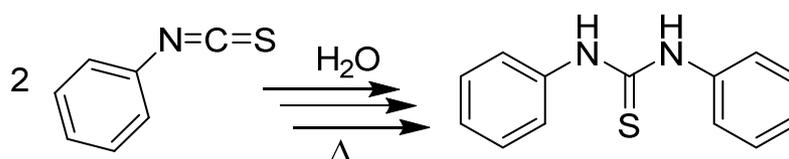


Figura 17. Formación de 1,3 difeniltiourea

El procedimiento reportado por calentamiento convencional (Richards *et al.*, 2015) es peligroso y la temperatura es difícil de controlar. Por lo tanto, un procedimiento basado en la activación por microondas se ha diseñado para esta síntesis.

5.1.2. Diseño factorial 2^2 de la síntesis del PVA-PT mediante acción de microondas

El diseño factorial 2^2 se llevó a cabo en la síntesis asistida por microondas, ajustando el horno a las siguientes condiciones: tiempo (t: 4 y 6 min) y temperatura (T: 125 y 135°C). El grado de funcionalización fue medido por las variables de salida mostradas en la Tabla 7: % de funcionalización (%F), % de rendimiento de PVA-PT (%PT) y % de rendimiento de difeniltiourea (%DFTio).

Tabla 7. Variables de salida para el diseño factorial 2²

Experimento	% F			% PT			% DFTio		
	Replicas			Replicas			Replicas		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1 (- -)	4.61	3.71	3.33	29.60	27.06	29.20	3.36	3.46	3.94
2 (+ -)	59.76	56.43	58.10	37.81	38.70	37.10	13.86	14.32	13.70
3 (- +)	50.42	47.73	48.50	44.35	45.26	42.45	18.36	19.27	18.69
4 (+ +)	34.81	33.91	37.62	39.30	38.20	39.43	29.35	29.68	29.04

(+) y (-) son los niveles altos y bajos de las variables tiempo y temperatura

Las variables de salida fueron calculadas para todos los experimentos, los datos fueron evaluados mediante MINITAB para obtener los coeficientes individuales y de interacción de las variables de entrada. El coeficiente de interacción t·T no resultó ser significativo para la formación de DFTio, así que este término no fue tomado en cuenta en el modelo.

La significancia de todos los modelos es más alta que el 95 % de acuerdo con su coeficiente de correlación R². Los valores de R² fueron calculados mediante el análisis de ANOVA. Los modelos predictivos son adecuados de acuerdo con su valor de R² calculados y su satisfactoria desviación estándar. El análisis estadístico indicó buena exactitud a los valores experimentales y un alto grado de precisión de todos los resultados.

Los modelos resultantes son:

$$\% F = -2358.29 + 449.92 t + 18.03 T - 3.38 t \cdot T \quad (10)$$

R²: 99.65 %

$$\% PT = -539.71 + 93.96 t + 4.40 T - 0.71 t \cdot T \quad (11)$$

R²: 97.36 %

$$\% \text{DFTio} = -208.568 + 5.24 t + 1.53 T \quad (12)$$

$$R^2: 99.90 \%$$

La variable t (tiempo de reacción) muestra el más alto y significativo coeficiente en todos los polinomios, especialmente para el modelo (10) lo que significa que a mayor tiempo mayor porcentaje de funcionalización y rendimiento. Por otra parte, el tiempo también favorece la no deseable formación de DFTio (modelo (12)), pero el coeficiente es dos órdenes menor que el modelo (10) y 18 veces menor que el modelo (11), lo cual sugiere que la velocidad de reacción de funcionalización es 18 veces más grande que la formación de DFTio.

El factor temperatura (T) tiene también un efecto positivo para todas las variables respuesta, y sus coeficientes son más bajos que en t . A altas temperaturas, se obtienen los mejores porcentajes y funcionalización. Esto no es sorprendente debido a que la temperatura aumenta la velocidad de reacción, además que el tiempo y la temperatura incrementan la reacción deseada debido a que se favorece la difusión del PITC dentro de la estructura del PVA.

El factor de interacción $t \cdot T$ tiene un efecto negativo menor sobre % F y % PT, y no tiene un efecto significativo sobre la formación de DFTio.

La Figura 18 muestra la representación gráfica de las Ecuaciones (10), (11) y (12). La superficie de respuesta desempeña un papel clave en la fácil identificación de los mejores valores de las variables independientes para encontrar un máximo o un mínimo en las respuestas. La mejor condición para la síntesis asistida por microondas fue $t = 6$ min y $T = 125^\circ\text{C}$ (marcado con los puntos en la Figura 18). El máximo porcentaje de funcionalización mediante este procedimiento es del 60 %. En estas condiciones, el % PT y % DFTio calculado es de 42 % y 14 % respectivamente.

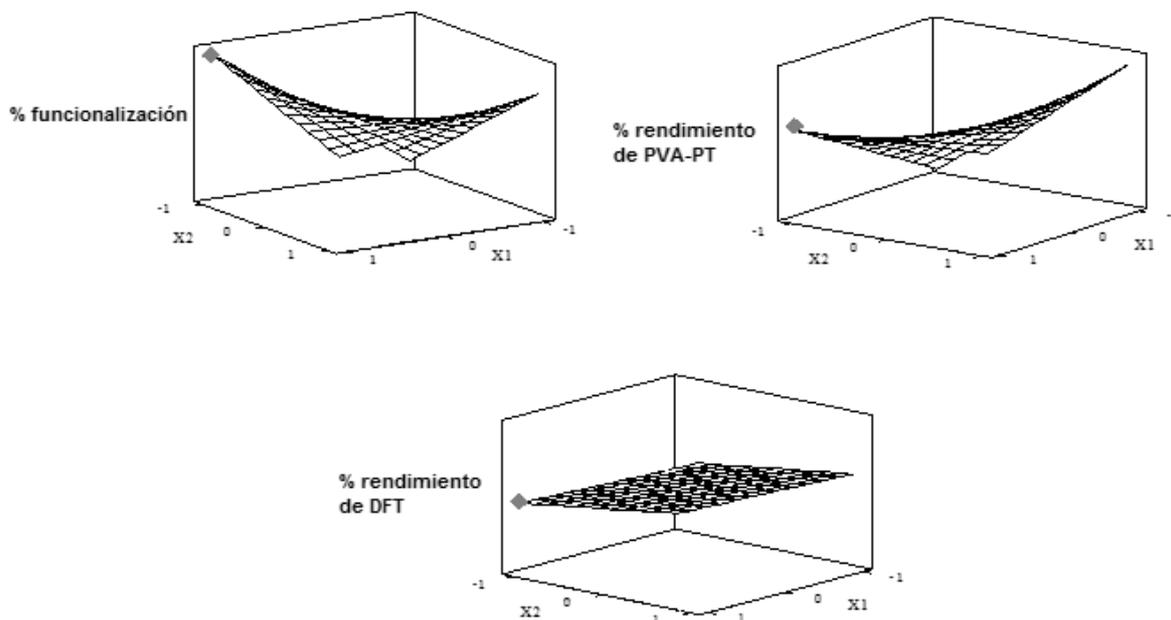


Figura 18. Gráfico de superficie de las variables respuestas vs variables independientes para la síntesis asistida por microondas. Los puntos marcados son los puntos de mejor respuesta

Los resultados del análisis factorial confirman que el tiempo de radiación de microondas tiene un fuerte efecto sobre la reacción de funcionalización del PVA. Aun cuando la síntesis mediante calentamiento convencional y asistido por microondas llevan a similares % F y % PT, la síntesis asistida por microondas provee ventajas adicionales como son: el control de las variables de entrada, la reducción de la temperatura de reacción, la buena reproducibilidad en la experimentación y la seguridad.

5.1.3. Cálculo de la energía de activación de la reacción de funcionalización del PVA-PT asistida por microondas

El modelo predictivo del % de funcionalización se obtiene mediante el diseño factorial 2^2 de la síntesis del PVA-PT asistida por microondas, modelo (10), el

polinomio describe la respuesta en función del t y la T de radiación. El tiempo de reacción se fija y se da valores de temperatura de los 123 a 137 °C para calcular el % de funcionalización y se estima la energía de activación mediante regresión lineal, mostrada en la Figura 19.

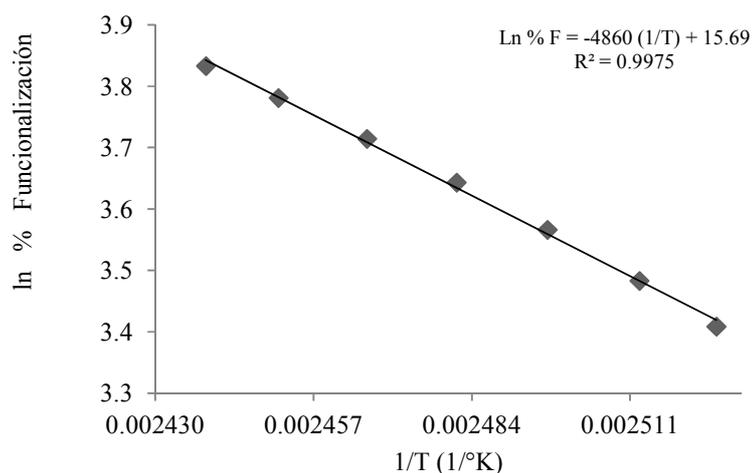


Figura 19. Dependencia del % funcionalización del PVA-PT a la temperatura en la reacción asistida por microondas

El resultado de la energía de activación (E_a) de 40.40 kJ/mol sugiere una moderada reactividad, de acuerdo con el hecho de que por debajo de los 125°C la funcionalización no se lleva a cabo, posiblemente debido a la falta de difusión del PITC dentro del PVA sólido.

5.1.4. Optimización de la síntesis del PVA-PT mediante el diseño Simplex

Un diseño de experimentos del tipo Simplex (Walters *et al.*, 1991) fue aplicado para explorar los parámetros de respuesta (% F, % PT y % DFTio) en un área

expansiva al diseño 2^2 reportado (Gómez *et al.*, 2013). En la Figura 20 se muestra el Simplex generado, se observa que la forma geométrica generada con dos factores es un triángulo moviéndose en un plano. La Tabla 8 muestra la combinación de t y T en donde las respuestas fueron máximas.

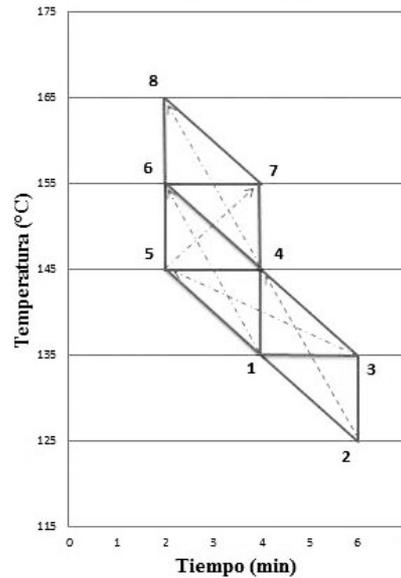


Figura 20. Avances del Simplex del % de rendimiento de PVA-PT en función del tiempo de radiación y la temperatura de reacción en microondas

Tabla 8. Experimentos de reacción en la funcionalización del PVA

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	No. de vértice	% F	% PT	% DFTio
6	125	1	60.1	37.87	13.96
2	155	6	60.65*	47.35	21.44

*Determinados con el %S

Independientemente de los cambios en el tiempo de reacción o de la temperatura ya no se pudo aumentar más del 60 % la funcionalización. Una temperatura mayor a 155°C no puede ser usada debido a que el material se descompone. Además, la descomposición de las tioureas cerca de esa temperatura (Timchenko *et al.*, 2004) se ha reportado. Los diseños factorial y Simplex sugieren que las condiciones óptimas de funcionalización del PVA por microondas son 6 minutos y 125 °C en donde se obtiene la máxima funcionalización, 60 %, el mínimo rendimiento de DFTio, 14 % y un rendimiento de PVA-PT del 38 %.

5.1.5. Escalado de la síntesis del PVA-PT mediante la acción de microondas

En la Tabla 9 se muestran los resultados de la producción del material polimérico en el horno de microondas a tiempo 6 minutos y temperatura 125°C a escala de 0.5, 3.0 y 5 g de PVA. Un cambio significativo no existe en el %F, % PT y % DFTio. El proceso de escalado para producir PVA-PT se comprueba a nivel laboratorio logrando funcionalizar de 0.5 a 5 g de materia prima.

Tabla 9. Escalado de la síntesis de PVA-PT mediante acción de microondas

t (min)	T (°C)	Escala (g de PVA)	% F	% PT	% DFTio
6	125	0.5	60	42	14
6	125	3	62.61*	42.02	15.20
6	125	5	60.65*	42.90	15.58

*Determinados con el %S

La cantidad de materia prima (PVA) utilizada para el proceso de escalado está limitada por la cantidad máxima permitida por cada uno de los 10 vasos del horno de microondas MARS 5 (0.5 g de materia prima por cada vaso).

5.1.6. Identificación del PVA-PT mediante espectroscopía de IR y Raman

El PVA-PT fue identificado mediante sus espectros de infrarrojo (Figura 21) y Raman (Figura 22); y su grado de funcionalización calculado mediante análisis elemental. Los cambios espectrales debidos a la funcionalización son marcados y ambos espectros demuestran que el producto sintetizado mediante calentamiento convencional (b) y el producto de la síntesis asistida por microondas (c) son el mismo.

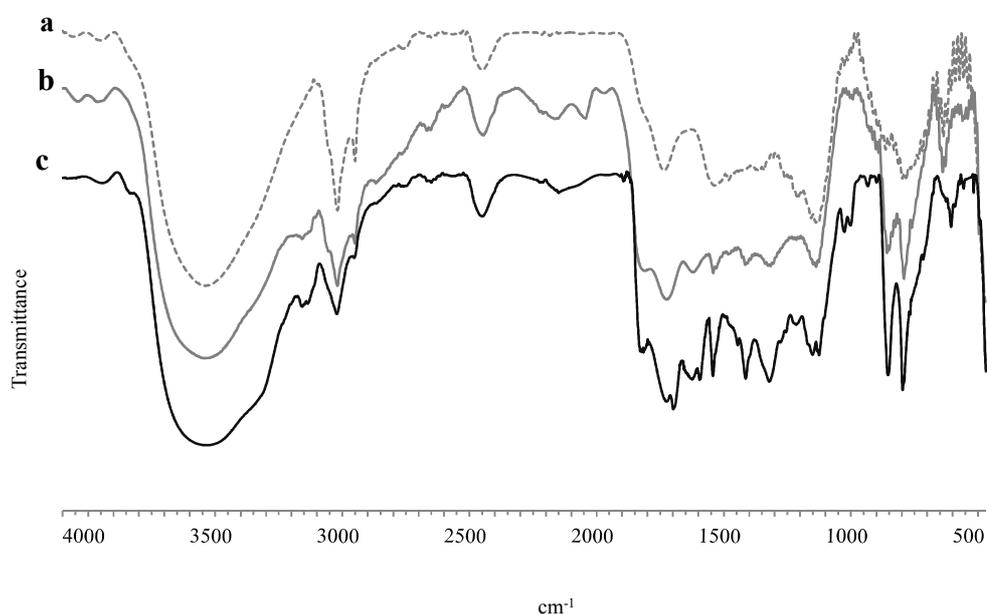


Figura 21. IR (a) PVA, (b) PVA-PT síntesis convencional y (c) PVA-PT síntesis asistida por microondas

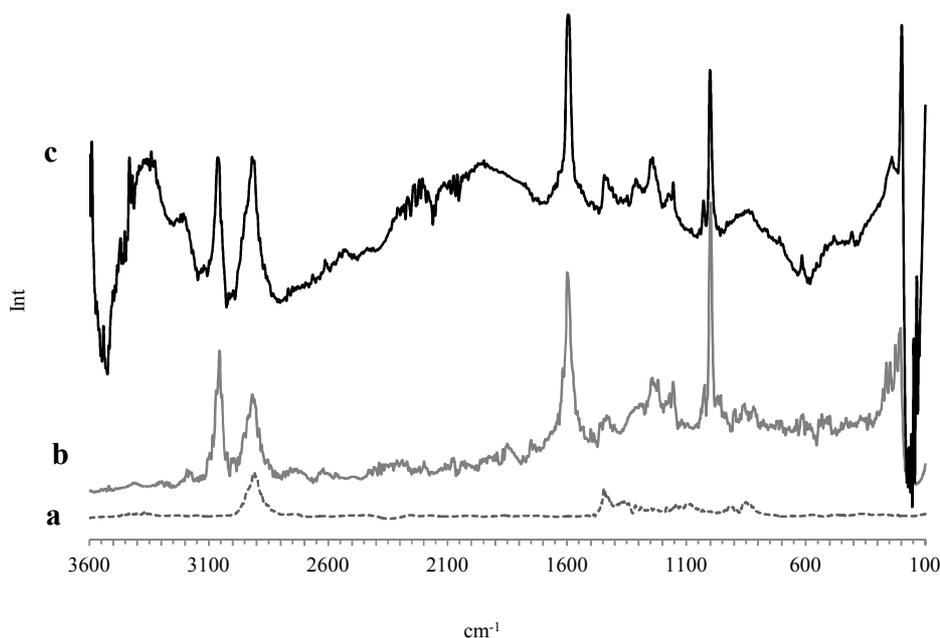


Figura 22. Raman (a) PVA, (b) PVA-PT síntesis convencional y (c) PVA-PT síntesis asistida por microondas

5.1.7. Espectroscopía de RMN-¹³C del PVA-PT en estado sólido

En la Figura 23 se muestra el espectro de RMN-¹³C del PVA-PT en estado sólido. Las señales se asignaron a los correspondientes carbonos en la estructura por desplazamiento químico, y de acuerdo con la literatura (Lai *et al.*, 2002). A frecuencias bajas en 70 y 65 ppm se observan dos señales debidos a la resonancia del carbono del grupo metino (C10) proveniente de la cadena polimérica principal, la señal a 70 ppm se atribuye a las triadas mm y mr con un enlace intramolecular de hidrógeno (C10/II). Mientras que la señal a 65 ppm es atribuida a las triadas isostática (mm), heterotáctica (mr) y sindiotáctica (rr) sin intervención de enlaces de hidrógeno intramoleculares (C10/III). El proceso de funcionalización altera en gran medida la red de dos enlaces de hidrógeno por lo

que la triada isostática (mm) con dos enlaces de hidrógeno intermoleculares reportada para el PVA en 76 ppm no es visible en el espectro de la Figura 23. En 45 ppm se observa la señal que corresponde al grupo metileno (C9) proveniente de la cadena polimérica.

En el espectro de RMN de ^{13}C del PVA-PT (Figura 23) se observan 4 señales en la región aromática en 153.7, 145.4, 138.3 y 128.8 ppm correspondientes a los carbonos aromáticos de la función feniltionocarbamato introducida en PVA. La señal en 153.7 ppm es asignada al carbono cuaternario C1, las señales de los carbonos orto (C2 y 6), meta (C3 y 5), para (4) y la señal de carbono del grupo tiocarbonilo (C12) se asignaron por comparación con compuestos reportados en la literatura. En la Tabla 10 se resume la asignación de las señales de ^{13}C de este compuesto.

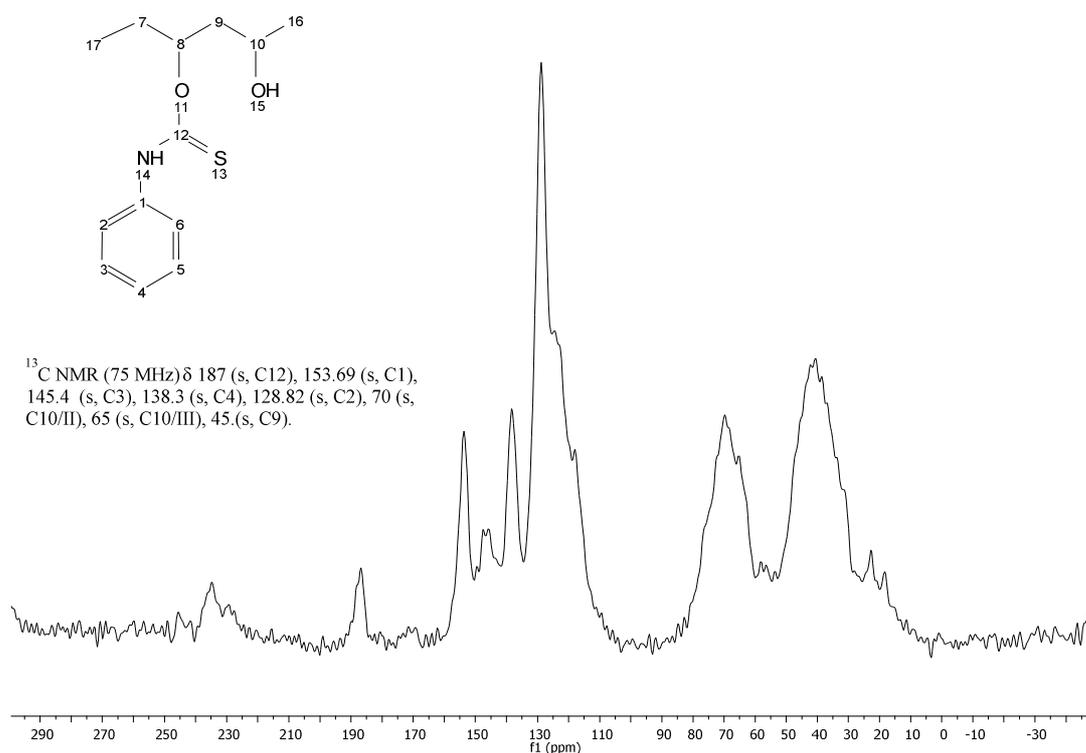


Figura 23. Espectro RMN de ^{13}C en estado sólido para PVA-PT

Tabla 10. Datos de RMN de ^{13}C para el PVA-PT, ppm

Fragmento feniltioureido							
CH (C10/II)	CH (C10/III)	CH ₂ (C9)	S=C (C12)	=C-NH (C1)	=CH _{orto} (C2)	=CH _{meta} (C3)	=CH _{para} (C4)
70	65	45	187	153.7	128.8	145.4	138.3

5.1.8. Caracterización térmica del PVA-PT

La Figura 24 ilustra las curvas de TGA y DSC, en ellas se observa que el PVA-PT presenta 6 procesos térmicos: pérdida de humedad (I), una transición térmica (II) y cuatro procesos de degradación (III-VI). En la Tabla 11 se describen las seis etapas.

Tabla 11. Procesos térmicos para el PVA-PT y la interpretación de los procesos de pirólisis mostrados en la Figura 26 basados en la interpretación de la espectroscopía de masas (Gómez *et al.*, 2015)

Etapa	DSC				TGA		Espectroscopía de masas*
	T(°C)	T(°C) (Pico)	ΔH (J/g)	Interpretación	T(°C)	Pérdida de masa (%)	Sustancia identificada
I	27-130	100**	21.89	Humedad	27-130	1.32	H ₂ O
II	206-224	219	*	Tg	--	--	--
III-IV	120-340	261	170.40	Eliminación de agua de	120-340	62.57	H ₂ O y fenilisocianato,

Capítulo V: Resultados y discusión

DSC					TGA		Espectroscopía de masas*
Etapa	T(°C)	T(°C) (Pico)	ΔH (J/g)	Interpretación	T(°C)	Pérdida de masa (%)	Sustancia identificada
				la cadena principal y reacciones de desfuncionalización			feniltiocianato, benceno y anilina
V	335-419	377	11.76	Ruptura de los enlaces C-C de la cadena principal	335-419	18.64	carbono
VI	419-600	509	130.60	Carbonización	419-600	7.99	carbono

*: $\Delta C_p = 0.273 \text{ Jg}^{-1}\text{k}^{-1}$. **: Valor estimado.

La primera etapa endotérmica se considera en el rango de 27-130 °C y muestra una pérdida de peso de 1,32 %, que se atribuye a la evaporación del agua. Este proceso ya se ha reportado en el análisis térmico de PVA (Barrera *et al.*, 2007) en la que el contenido de agua es de 3 a 5 %, en el caso del PVA-PT el contenido de agua es menor tal vez debido a la reacción de funcionalización que implica reacción colateral de formación de DFTio mediante hidrólisis de PITC (Gómez *et al.*, 2013).

El pequeño pico endotérmico a 219°C es asignado a la temperatura de transición vítrea (T_g) con un ΔC_p de $0.273 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La presencia de la T_g a una elevada temperatura es probablemente debida a la presencia de los grupos fenilo.

La tercera y cuarta etapa se encuentran superpuestas entre 120 y 340 °C, y se atribuyen a las reacciones pirolíticas de degradaciones endotérmicas de PVA-PT. La temperatura inicial y final de estas etapas endotérmicas fue asignada mediante la curva de la primera derivada TGA, Figura 24, las etapas muestran una pérdida de peso total de 62,57 %. La tercera etapa puede ser atribuida a la deshidratación de los grupos hidroxilos vecinales con eliminación de H_2O como se ha reportado para el PVA (Gilman *et al.*, 1994) a temperatura similar, con una entalpía de 31,82 a 38,17 kJ / mol (Shehap, 2008). La cuarta etapa se puede atribuir a las reacciones de desfuncionalización que implican pérdidas de gases. Los dos procesos tienen una entalpía total de 170,4 J/g.

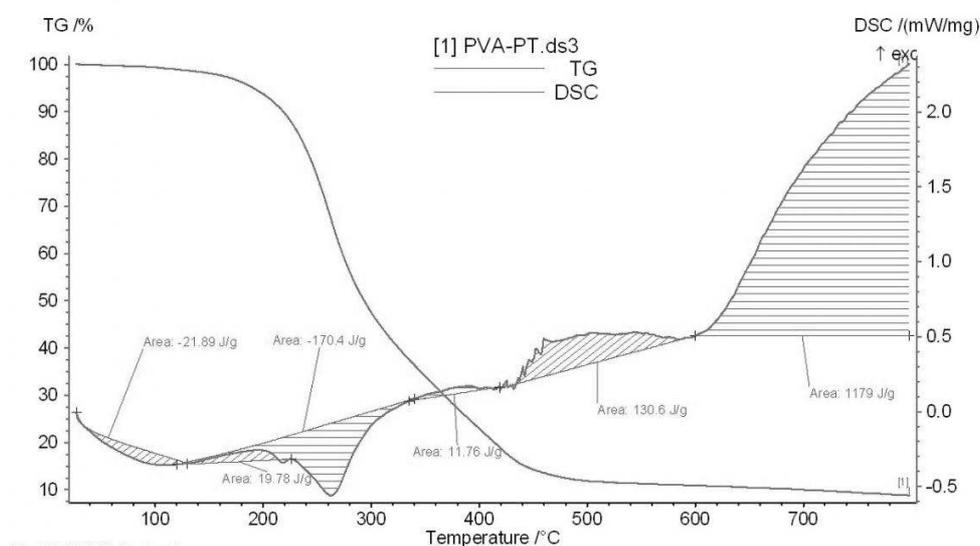


Figura 24. Curvas de DSC y TGA de la degradación térmica del PVA-PT

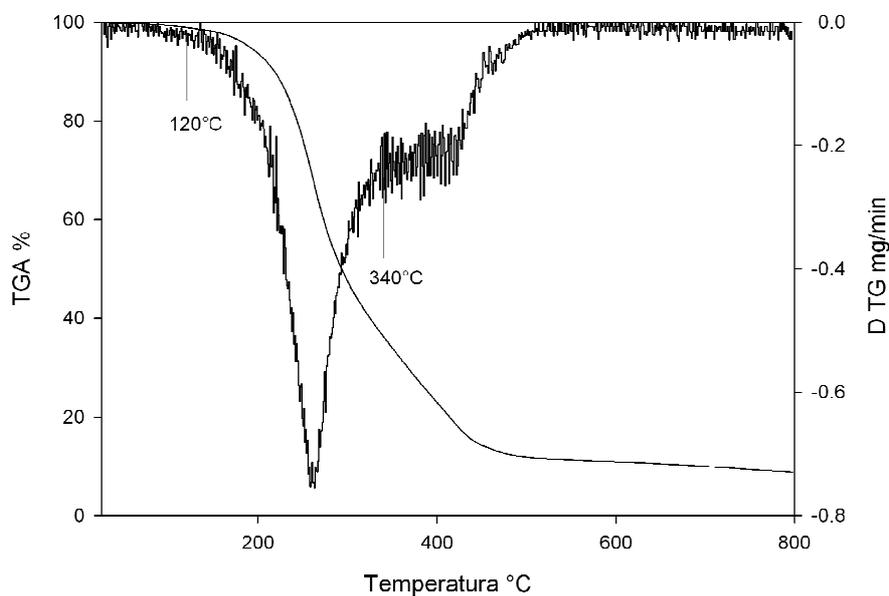


Figura 25. TGA y primera derivada

La quinta y sexta etapa también se muestran superpuestas y se observaron entre 335 y 600 °C, e stos corresponden a una reacción inicial de descomposición exotérmica de la cadena polimérica principal con una pérdida de peso total de 26,63 %. Después de 600 °C no se aprecia gran descomposición.

El mecanismo de descomposición térmica del material se propone según los resultados anteriores y el análisis CG/MS (Barajas, 2005). La Figura 26 muestra el mecanismo de descomposición, particularmente es interesante destacar la parte C del mecanismo donde se demuestra un rearrreglo con ciclación que lleva a la formación de la 2-metil quinolina.

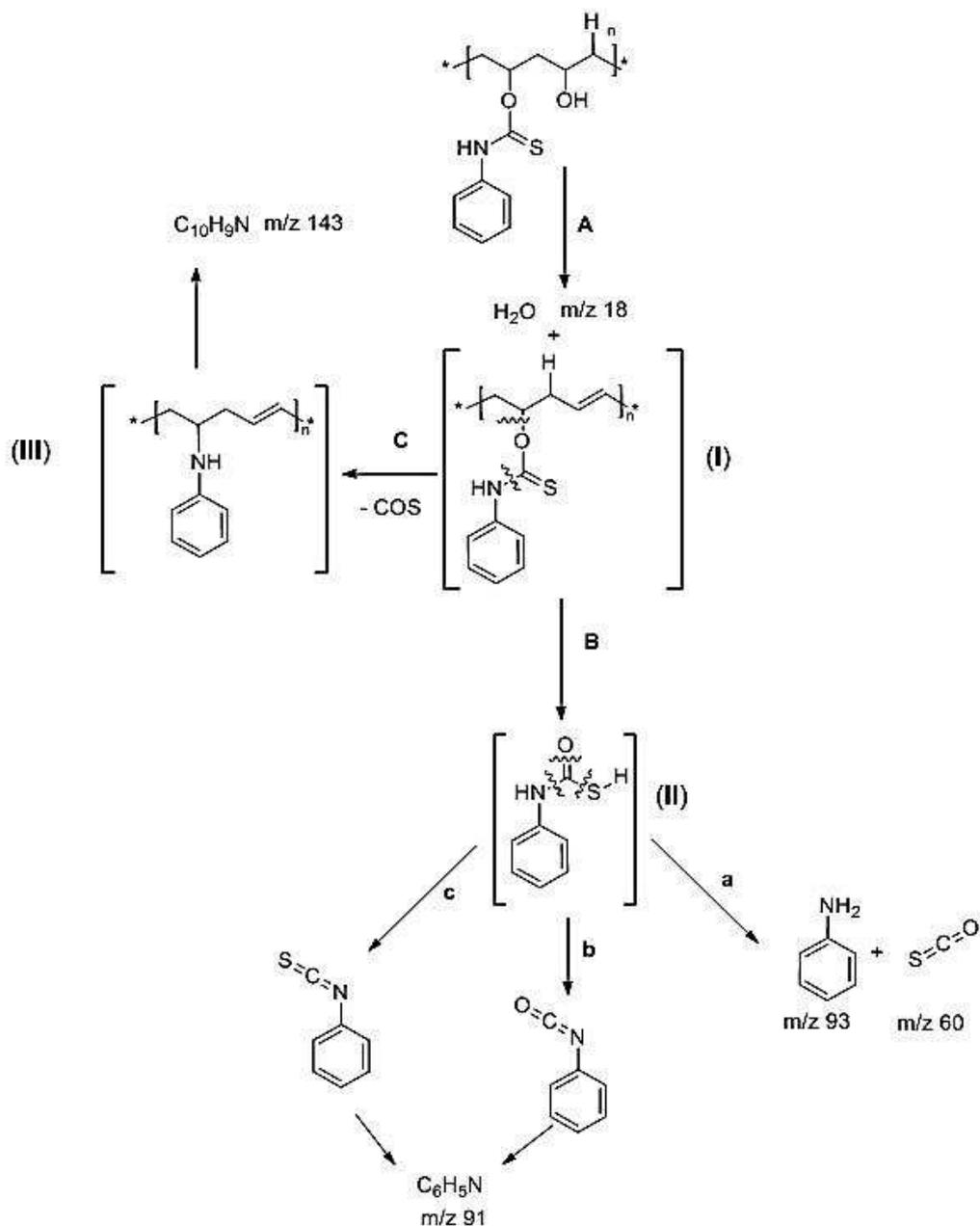


Figura 26. Mecanismo de descomposición del PVA-PT por pirólisis

El PVA-PT resulta ser estable hasta los 120 °C aproximadamente de acuerdo con el análisis térmico, por encima de dicha temperatura el polímero comienza a descomponerse. Seis procesos de degradación se observan de acuerdo con la interpretación de DSC y TGA, entre los 120 y los 340 °C se

observa el tercer y cuarto proceso con una pérdida de peso del 62.57 % y una entalpía de 170.4 J/g. Estos procesos se asignan a la eliminación de agua a partir de grupos OH vecinales seguida de las reacciones de desfuncionalización.

El PVA-PT se prepara en fase heterogénea mediante calentamiento convencional mezclando el precursor sólido PVA y el líquido PITC sometiendo el sistema durante un tiempo prolongado a elevada temperatura. La elevada temperatura limita bastante la utilización de este procedimiento. En esta primera parte del capítulo V se describió un nuevo procedimiento sintético en la cual la temperatura a la que se realiza la síntesis no es muy elevada. La síntesis asistida por microondas es además un método rápido, económico, eficaz y respetuoso con el medioambiente. El material PVA-PT se preparó por esta vía; mediante un factorial 2^2 se exploró y se demostró que en la funcionalización del PVA en fase heterogénea el tiempo de reacción influye de manera más significativa en los rendimientos y se puede atribuir a que se requerirá un tiempo para la difusión del PITC dentro del PVA volumétrico, por lo que se propone que mediante un acoplamiento de la síntesis asistida por microondas a métodos de “química rápida” como la sonoquímica aumentaría aún más los rendimientos, probablemente disminuyan el tamaño de partícula y aumenten el área superficial para aumentar la capacidad de sorción de especies en monocapa.

PARTE B-II: ISOTERMAS DE SORCIÓN DE Cd²⁺ EN PVA-PT

La capacidad de sorción de Cd^{2+} por el PVA-PT se estudia en esta parte del capítulo. Los resultados obtenidos no son comparables con los estudios preliminares de la sorción del metal por PVA-PT a concentraciones mayores en el que se reporta una mayor afinidad (Richards, 2007), por lo que se discute una posible explicación a este comportamiento.

El proceso de sorción se estudia en experimentos batch y se calculan las constantes isotérmicas de Langmuir, Freundlich y cinéticas de pseudo primer y pseudo segundo orden así como el modelo de Weber y Morris para proponer el mecanismo asociado a la sorción.

Por último, los datos isotérmicos de la afinidad del material polimérico funcionalizado, PVA-PT, con los iones metálicos Cd^{2+} (resultado de este estudio) se comparan contra los resultados reportados para Mn^{2+} (Richards *et al.*, 2015) para proponer una explicación a la conducta sortiva favorable para Mn^{2+} .

5.2. Comprobación de las propiedades sorbentes del PVA-PT ante Cd^{2+}

5.2.1. Porcentaje de remoción del Cd^{2+}

En la Tabla 12 se muestran los resultados del porcentaje de remoción (%E) de Cd^{2+} en PVA-PT de los sistemas analizados, en general se observa una baja eficiencia de remoción de Cd^{2+} , el mejor valor de %E se observa a temperatura ambiente, desde la primera hora de contacto.

Tabla 12. Eficiencias de la sorción de Cd^{2+} por PVA-PT

Concentración Inicial	Temperatura	Tiempo de equilibrio	Porcentaje de remoción
100 mg/L	22°C	1 hora	36%
100 mg/L	45°C	1 hora	12%

Estos primeros resultados sugieren que el PVA-PT no es un buen sorbente de Cd^{2+} pese a que la función tionocarbamida muestra alta afinidad hacia el ion metálico por su carácter blando, por otra parte, el PVA-PT muestra un alta afinidad hacia Mn^{2+} (Richards *et al.*, 2015) por lo que el estudio de cinéticas e isotermas de adsorción con del sistema Cd^{2+} /PVA-PT es interesante para explicar el tipo de interacción preferente por el PVA-PT y su posible conducta selectiva.

5.2.2. Velocidad de sorción del sistema Cd^{2+} /PVA-PT

La Figura 27 muestra la curva de sorción (cinética) para la remoción de Cd^{2+} que se obtiene de la gráfica de q_t contra el tiempo de contacto, a dos temperaturas, con una dosis de PVA-PT de 5 g/L a una concentración inicial de 140 mg/L.

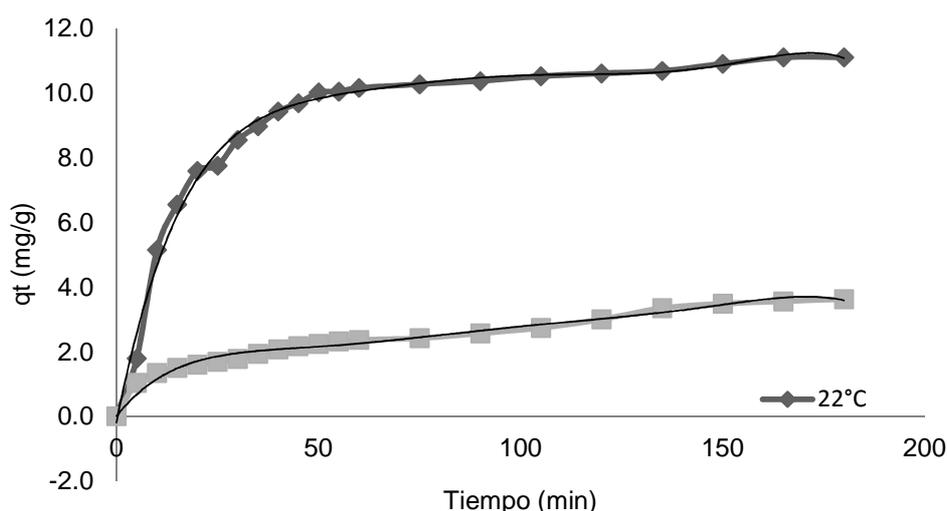


Figura 27. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cd^{2+} por PVA-PT (60% funcionalizado) a dos temperaturas: Concentración inicial 100 mg/L. Dosis del adsorbente 5 g/L

Los resultados muestran una rápida sorción en la primera hora de contacto y se atribuye a un mayor número de sitios de sorción al iniciar el experimento, por lo que el metal puede interaccionar más fácilmente con los sitios activos del

material y así se obtiene una mayor velocidad. Después, la velocidad de sorción disminuye debido, posiblemente, a una difusión lenta del soluto en el interior del sorbente. La cantidad de Cd^{2+} por unidad de peso de PVA-PT decrece cuando la temperatura incrementa. La capacidad de sorción del PVA-PT disminuye de con el aumento de la temperatura puede ser debido al debilitamiento de las fuerzas sortivas en los sitios activos del sorbente y el sorbato ocurriendo una nueva reacción, la desorción del sorbato, generando una reacción compleja.

El equilibrio de sorción se alcanza a la primera hora de contacto independientemente de la temperatura.

5.2.3. Isotermas de adsorción del sistema Cd^{2+} /PVA-PT

La Figura 28 muestra las isotermas de sorción experimental para el sistema Cd^{2+} /PVA-PT a dos temperaturas. En la Tabla 13 se presentan los datos experimentales obtenidos. Los mejores resultados se observan a 22°C, la gráfica muestra una curva de sorción cóncava tipo Langmuir. Esta conducta es acorde a una cobertura de monocapa del sorbato sobre la superficie del material o un fenómeno de adsorción (Kowalska and Sherma, 2006).

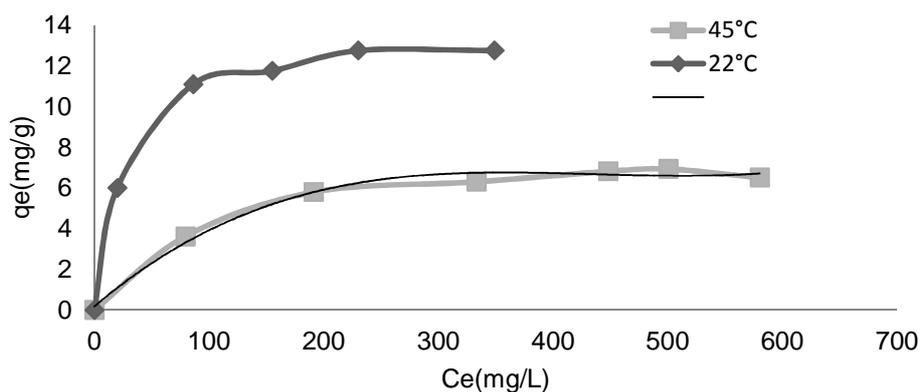


Figura 28. Isotermas de equilibrio de Cd^{2+} adsorbido por PVA-PT a dos temperaturas.
Dosis: 5 g/L

Tabla 13. Datos de las isotermas del sistema Cd²⁺/PVA-PT a 22 y 24°C

Temperatura (°C)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	E (%)	q _e (mg Cd ²⁺ /g PVA-PT)
22	50	20	60	6.00
	142	86	39	11.09
	214	155	27	11.75
	294	230	22	12.75
	412	349	15	12.75
	97	79	19	3.61
45	220	191	13	5.80
	365	333	9	6.30
	482	448	7	6.82
	535	500	6	6.93
	613	580	5	6.51

5.2.4. Modelo isotérmico de Langmuir del sistema Cd²⁺/PVA-PT

La Figura 29 muestra la gráfica lineal del ajuste al modelo de Langmuir del sistema Cd²⁺/PVA-PT: C_e/q_e vs. C_e. Los parámetros se calcularon mediante el modelo lineal método grafico (Langmuir, 1916) basados en la Ecuación (13).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \quad (13)$$

Donde C_e (mg/L) es la concentración en el equilibrio del adsorbato en solución, q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente al equilibrio, K_L (L/mg) es la constante de equilibrio de adsorción la cual está relacionada con la afinidad a los sitios de enlace y Q_{max} (mg/g) es la máxima cantidad adsorbida del ion metálico. Los parámetros de Langmuir fueron determinados de la gráfica de C_e/q_e vs. C_e y son presentados en la

Tabla 14.

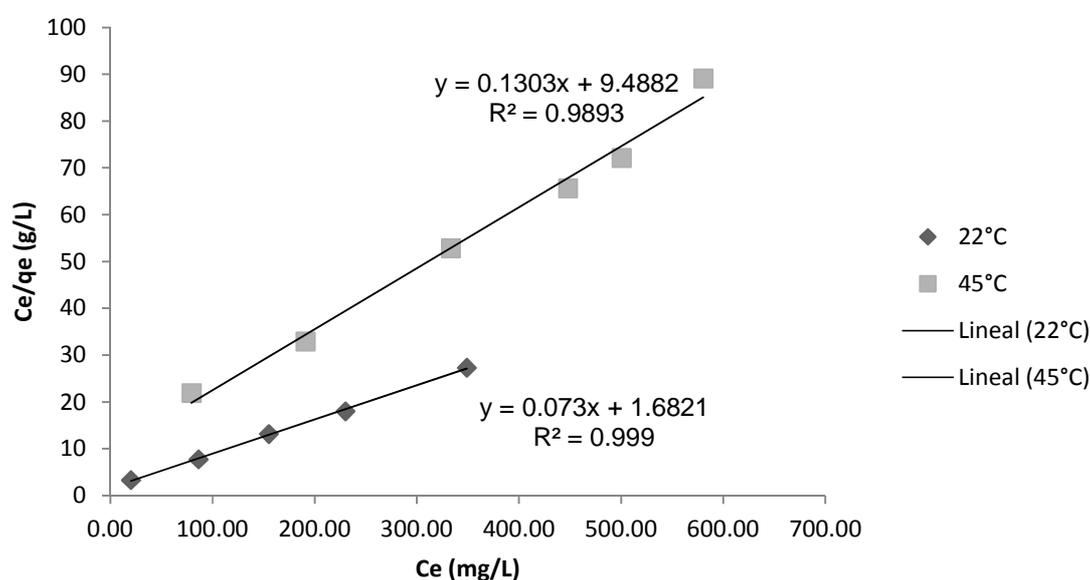


Figura 29. Gráfica lineal del modelo de Langmuir para el sistema $Cd^{2+}/PVA-PT$

Los valores del coeficiente de regresión son más altos que 0.95, los altos coeficientes sugieren que el Cd^{2+} se adsorbe por PVA-PT formando una cobertura de monocapa en la superficie del adsorbente. La máxima capacidad de adsorción Q_{max} disminuye de 13.70 a 7.67 mg/g cuando incrementa la temperatura de la solución de 22 a 45°, la constante de adsorción K_L , también disminuye de 4.3×10^{-2} a 1.3×10^{-2} L/mg. La disminución de Q_{max} y K_L con la temperatura indican que el Cd^{2+} se adsorbe más fácilmente por PVA-PT a baja temperatura.

Tabla 14. Parámetros obtenidos de los modelos de Langmuir para el sistema Cd²⁺ / PVA-PT a dos temperaturas. Dosis: 5 g/L

Parámetro	Temperatura (°C)	
	22	45
Isoterma de Langmuir		
Q _{max} (mg/g)	13.70	7.67
K _L (L/mg)	4.3 x 10 ⁻²	1.3x 10 ⁻²
R ²	0.999	0.9893

La máxima capacidad de adsorción Q_{max} de Cd²⁺ adsorbido por PVA-PT es de 13.70 mg/g a 22°C, basándose en la isoterma de Langmuir. En la literatura (Richards, 2011), nuestro equipo de trabajo reporta la remoción de Mn²⁺ por PVA-PT. Al examinar el valor de Q_{max} dado para el sistema Mn²⁺/PVA-PT de 343.76 mg/g es evidente que el PVA-PT demuestra capacidad de remoción pobre ante Cd²⁺ y probablemente sea selectivo a Mn²⁺.

5.2.5. Modelos cinéticos de Lagergren para el sistema Cd²⁺/PVA-PT

Los datos de los resultados del estudio cinético se analizaron mediante los modelos de pseudo primer (Lagergren, 1898) y pseudo segundo orden (Sen Gupta and Bhattacharyya, 2011), descritos mediante las Ecuaciones (14) y (15) respectivamente. La velocidad inicial de sorción h₀ (mg/g.min⁻¹) se calcula mediante la Ecuación (16).

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_{ad}}{2.303}t \quad (14)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ad2} \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (15)$$

$$h_o = K_{ad2} \cdot q_e^2 \quad (16)$$

Donde q_e y q_t son la cantidad de Cd^{2+} sorbida (mg/g) al tiempo de equilibrio y al tiempo t (min), respectivamente. k_{ad} y K_{ad2} son las constantes de velocidad de los procesos de sorción de pseudo primer (min^{-1}) y pseudo segundo orden (g/mg.min) respectivamente.

En la Tabla 15 se muestran los parámetros cinéticos. Mejor conformidad con el modelo de pseudo segundo orden se observa debido a sus altos coeficientes de correlación R^2 (más alto que 0.90) para las dos temperaturas. Y el valor de q_e estimado del modelo cinético lineal de pseudo segundo orden en este estudio es mucho más cercano al valor experimental de q_e . Así, la adsorción de Cd^{2+} en PVA-PT en este estudio se ajusta mejor al modelo de pseudo segundo orden. Y muestra que la velocidad de sorción depende de la concentración del ion en solución así como de los sitios activos en el material (quimisorción).

Tabla 15. Constantes cinéticas de Cd²⁺ adsorbido en PVA-PT a dos temperaturas.

Concentración inicial 100 mg/L. Dosis del adsorbente 5 g/L

Parámetro	Temperatura (°C)	
	22	45
$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	11	3.6
Pseudo primer orden		
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1×10^{-2}	8.1×10^{-3}
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	5.75	3.25
R^2	0.8986	0.8559
Pseudo segundo orden		
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	7.4×10^{-3}	8.5×10^{-4}
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	11.75	3.92
$h_0 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	1.02	0.13
R^2	0.9929	0.951

Una reacción fenomenológicamente no simple ocurre a 45 °C, es una reacción compleja, que implican reacciones inversas, la sorción y desorción del sorbato que no se adapta a la cinética formal de segundo orden, lo que se refleja en el coeficiente de correlación más bajo respecto al coeficiente de correlación observado del ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden a 22 °C en donde no hay desorción.

5.2.6. Modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris del sistema Cd²⁺/PVA-PT

El análisis del modelo de difusión intrapartícula (Weber and Morris, 1963) se llevó a cabo en los datos cinéticos experimentales. La Figura 30 muestra la curva de

difusión intrapartícula a dos temperaturas. Dos regiones bien diferenciadas se observa a ambas temperaturas. El modelo demuestra que la sorción de Cd^{2+} se lleva a cabo en dos pasos.

La primera etapa comprende el periodo de adsorción de entre 0 y 60 min y se atribuye a la interacción superficial ($K_{\text{int } 22^{\circ}\text{C}} = 1.51 \text{ mg/g min}$, $K_{\text{int } 45^{\circ}\text{C}} = 0.29 \text{ mg/g min}$), representa la transferencia de masa de la disolución al sólido formando la monocapa externa a la superficie, pero unida a ella.

La segunda etapa representa la difusión intrapartícula hacia la primera capa interna, debajo de la superficie, es controlada por un proceso de difusión del adsorbato dentro del PVA-PT y por ello, más lenta que la anterior. El valor de K_{int} en la segunda etapa es muy pequeño (0.19 mg/g min) y la adsorción de Cd^{2+} sobre PVA-PT se detiene aquí. La tercera etapa no se observa, lo cual implica que el analito no migra hacia dentro del material volumétrico.

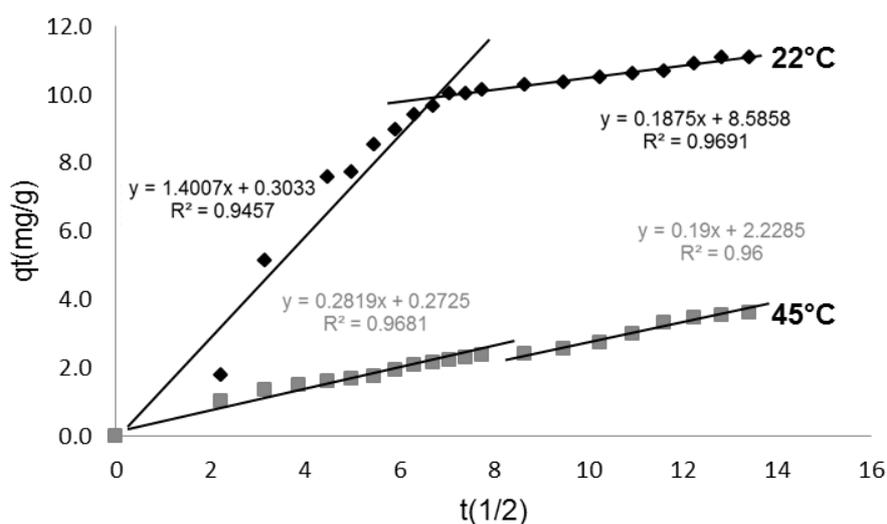


Figura 30. Modelo cinético de difusión intrapartícula Weber-Morris. Correlación lineal para: primera etapa y segunda etapa. Concentración inicial 100 mg/L. Dosis del adsorbente 5g/L

En esta parte del trabajo de tesis se presentó la sorción de Cd^{2+} en PVA-PT. El % de E mayor se observó a temperatura ambiente en la primera hora de contacto a 22 °C. La sorción es mejor descrita con el modelo de Langmuir, lo que indica la cobertura de monocapa del ion metálico en la superficie del PVA, lo cual es también confirmado por el resultado del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de Weber-Morris en donde no se observa migración del analito hacia dentro del material volumétrico. El estudio cinético de Lagergren ha revelado que es un proceso de sorción rápido de pseudo segundo orden lo que se asocia a una quimisorción.

El PVA-PT muestra elevada afinidad hacia Mn^{2+} en experimentos batch (Richards *et al.*, 2015); Sin embargo, el polímero presenta relativa baja afinidad hacia el ion Cd^{2+} . En la Tabla 16 se resumen los datos isotérmicos de sorción por PVA-PT para ambos iones. El PVA-PT experimentalmente exhibe propiedades de sorción mucho más grandes para un ion de carácter más duro, Mn^{2+} , pese a que fue ideado y sintetizado para la sorción de iones de metales blandos, mediante el grupo funcional tionocarbamato.

Tabla 16. Datos de sorción de Mn^{2+} y Cd^{2+} en PVA-PT

Ion metálico	q_e (exp) (mg/g)	Modelo isotérmico	Parámetros cinéticos de Lagergren de pseudo-segundo orden				Cita
			k_2 (g/mg ² min)	q_e (mg/g)	h_0 (g/mg ² min)	R^2	
Mn^{2+}	343.76	Freundlich	5.0×10^{-4}	196.08	21.14	0.99	(Richards <i>et al.</i> , 2015)
Cd^{2+}	11	Langmuir	7.4×10^{-3}	11.75	1.02	0.99	Este estudio

La capacidad máxima de sorción para Mn^{2+} = 343.76 mg/g sugiere que la gran retención de este metal en PVA-PT es a causa del grupo –OH presente en la parte del polímero sin funcionalizar (el 40 % aproximadamente), superficialmente y en el volumen del polímero. El Mn^{2+} es un metal más pequeño y puede acceder a capas internas del material formando coberturas en multicapas. Reportes en la literatura muestran que el Mn^{2+} es retenido fuertemente en materiales base PVA (Abdeen *et al.*, Al-qudah *et al.*, 2014). La fuerte retención de Mn^{2+} en PVA-PT se sugiere sea a consecuencia de la presencia de grupos –OH sin funcionalizar.

Dos opciones se han considerado para explicar la pobre sorción de Cd^{2+} en PVA-PT. La primera, la baja concentración inicial del metal en solución y la dosis pequeña utilizada en este estudio que hacen poco probable los enlaces hacia la función tionocarbamato del polímero al disminuir su probabilidad de interacción. Y en el segundo caso, por efectos estéricos que impiden que la función forme enlaces entre los sitios activos y el metal. En el estudio isotérmico de Langmuir se observó que el metal se adsorbe en la superficie del material y también se comprobó con el estudio cinético de Weber y Morris, donde se observó que no existe acceso del metal hacia el volumen del polímero.

Una variación del sustituyente se requiere con el fin de aumentar la sorción de Cd^{2+} . La especificidad o selectividad de un receptor es alterada drásticamente con variaciones sutiles en los sustituyentes de una molécula receptora y un pequeño cambio en el tamaño de una cavidad. Por lo que en la siguiente sección se diseñó un nuevo material para la sorción de iones metálicos blandos.

PARTE C-I: POLI [4-(3-FENILTIOUREIDO)-BENZOATO DE VINILO]

En la PARTE A-I de este capítulo se discute la síntesis del poli (feniltionocarbamato de vinilo) (PVA-PT) y su baja eficiencia de absorción ante el ion Cd^{2+} en medio acuoso. En esta PARTE B-II se lleva a cabo la introducción de brazos espaciadores para la inserción de grupos funcionales con azufre, del tipo tiourea, para mejorar la interacción con el ion metálico. Para ello, los brazos espaciadores con la función feniltioureido en un extremo se prepararan mediante la reacción de los ácidos p-amino benzoico, δ -aminocaproico y γ γ -aminobutírico con fenilisotiocianato. Estos se identificaron por RMN de ^1H y de ^{13}C y correspondieron a los ácidos: 4-(3-feniltioureido) benzoico (I), 6-(3-feniltioureido) hexanoico (II) y 4-(3-feniltioureido) butanoico (III).

Estos brazos espaciadores se introducen en la cadena del alcohol polivinílico (PVA) mediante la esterificación del PVA con I, II y III. Los correspondientes derivados del PVA (PVA+I, PVA+II y PVA+III) se obtuvieron, los cuales no han sido reportados previamente en la literatura. El derivado PVA+I fue caracterizado mediante IR, Raman y RMN de ^1H , en DMSO-d_6 para el cual se demuestra la funcionalización del polímero de partida y se asignan las señales de la función tiocarbamida, que porta el grupo ligante con iones metálicos pesados.

5.3. Preparación de los nuevos materiales con brazos espaciadores

5.3.1. Síntesis y caracterización de los brazos espaciadores I, II y III

El aminoácido de partida se disuelve en una solución de piridina: agua (1:1) manteniendo el pH de 9 y se le adiciona PITC, se calienta a 40°C durante 30 minutos, ver Figura 31, terminando el tiempo de reacción los productos son purificados y secados al aire.

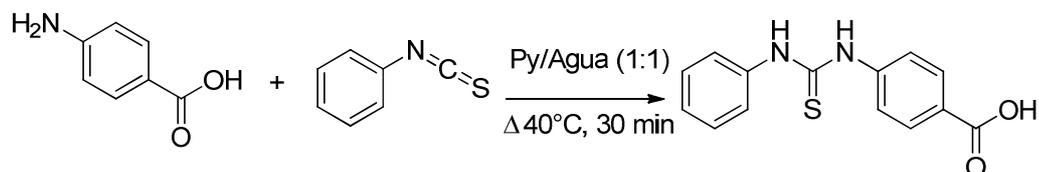


Figura 31. Esquema de reacción para la obtención de I

Los tres productos de reacción se identificaron por RMN de ^1H y de ^{13}C que correspondieron a los derivados ácidos: 4-(3-feniltioureido) benzoico, 6-(3-feniltioureido) hexanoico y 4-(3-feniltioureido) butanoico. De la Figura 32 a la Figura 37 se muestran los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C en DMSO-d_6 y la asignación de señales para los tres brazos espaciadores.

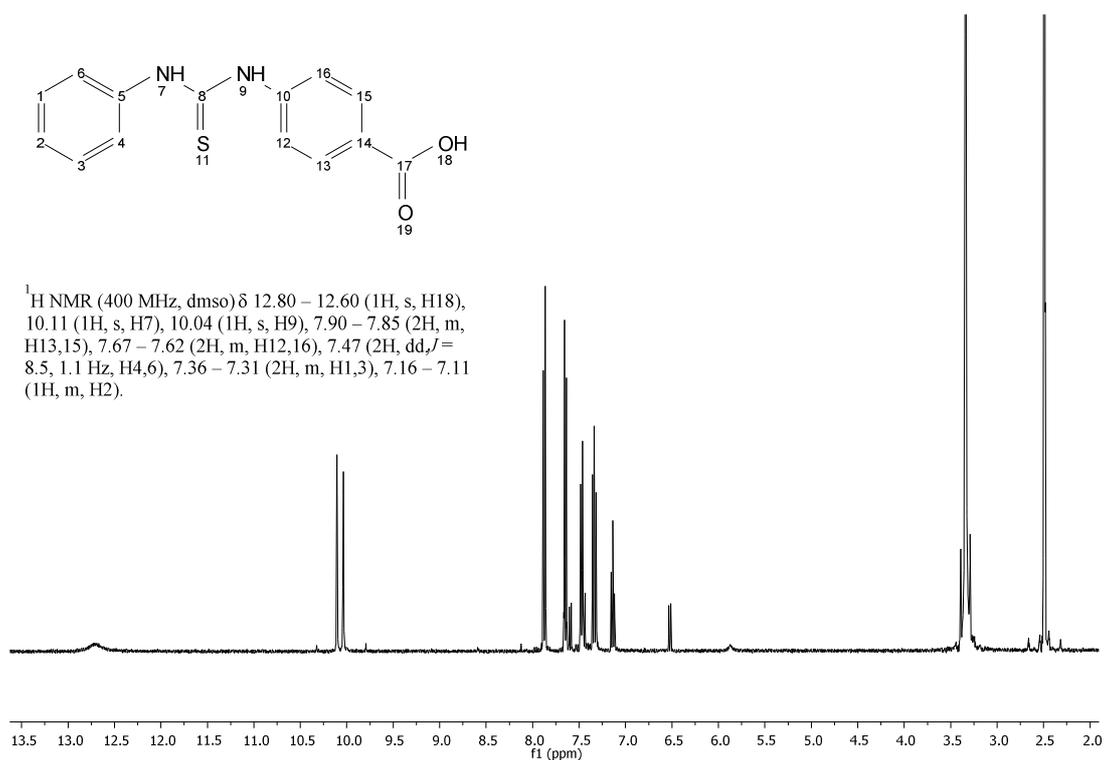


Figura 32. Espectro de RMN de ^1H para el ácido 4-(3-feniltioureido) benzoico, I en DMSO-d_6

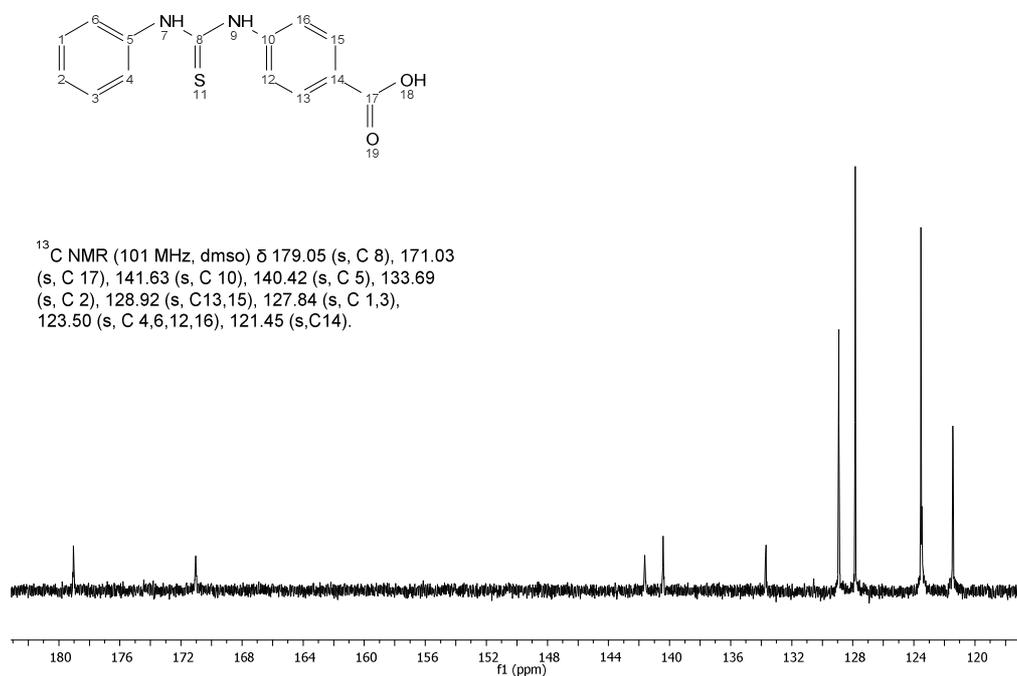


Figura 33. Espectro de RMN de ¹³C para I en DMSO-d₆

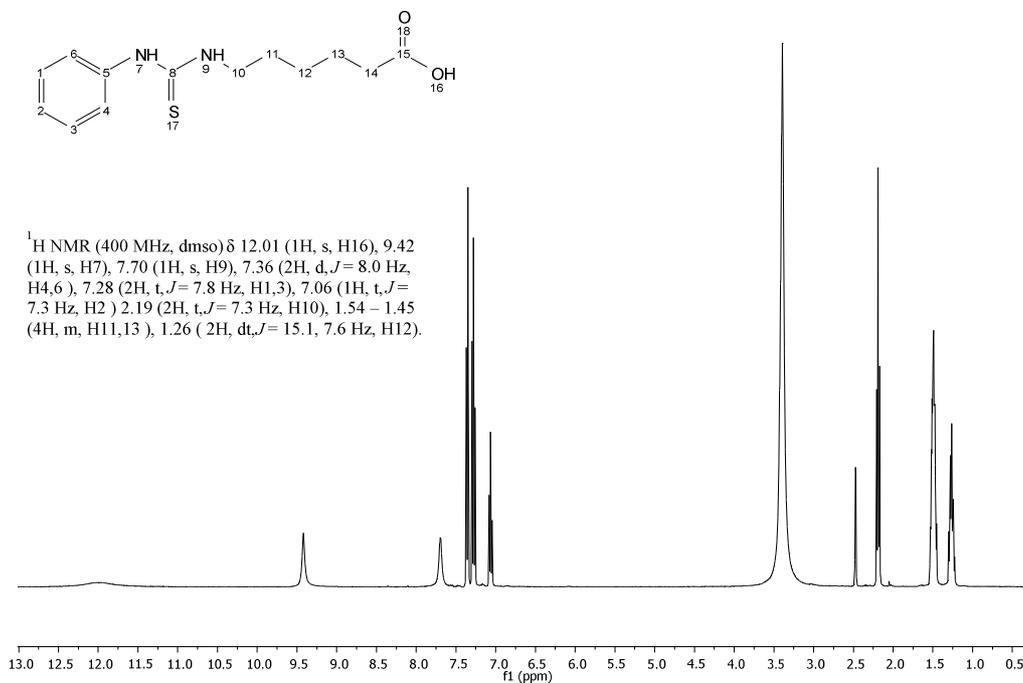


Figura 34. Espectro de RMN de ¹H para el brazo espaciador II en DMSO-d₆

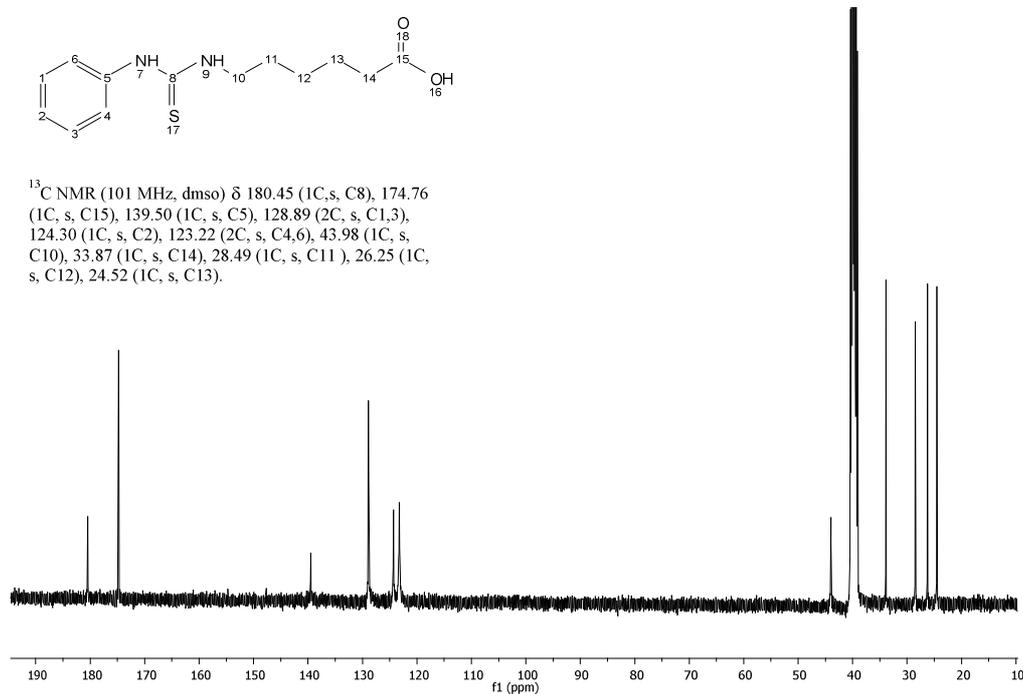


Figura 35. Espectro de RMN de ¹³C para II en DMSO-d₆

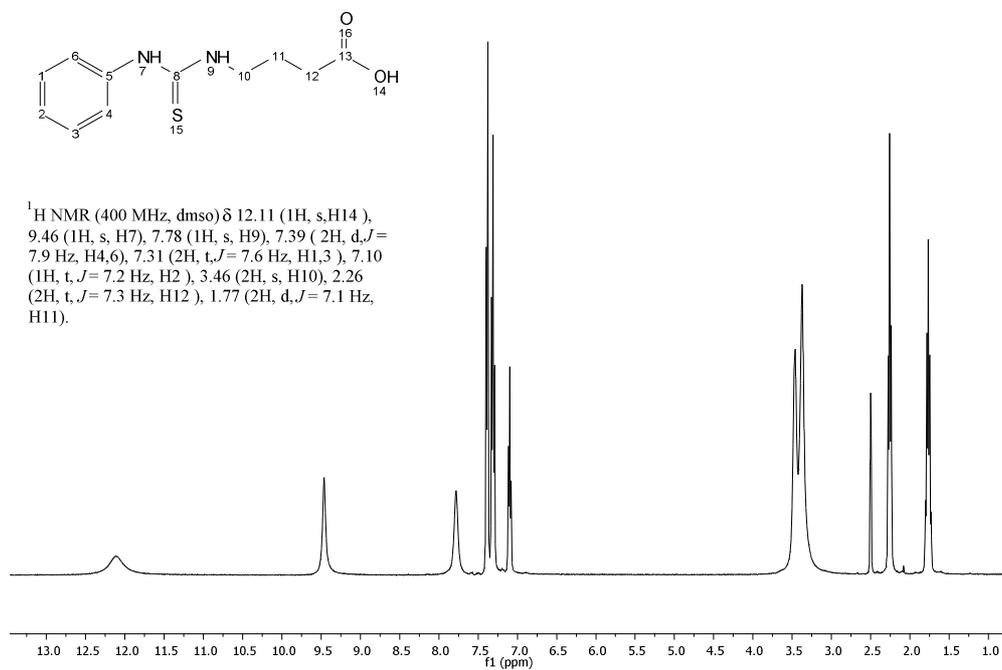


Figura 36. Espectro de RMN de ¹H para el brazo espaciador III en DMSO-d₆

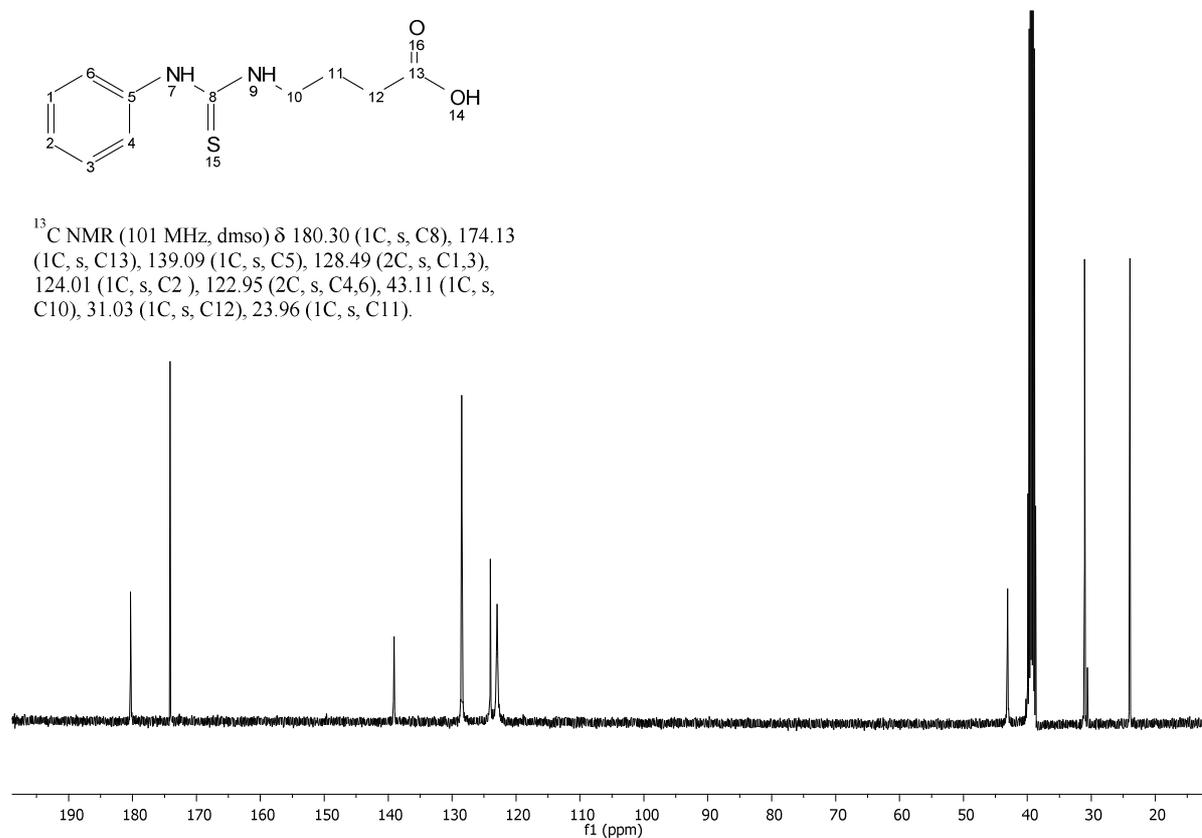


Figura 37. Espectro de RMN de ¹³C para III en DMSO-d₆

En la Tabla 17 se muestran la caracterización por RMN de ¹H de los compuestos I, II y III que corroboran la introducción del fragmento feniltioureido en el aminoácido de partida y la presencia del grupo carboxilo libre. El protón del grupo carboxilo de I se observa que se desplaza ligeramente a frecuencias más altas con respecto a su análogo en II y III, debido al efecto des protector por efectos electrónicos de conjugación del COOH con el anillo aromático. Además, el desplazamiento químico de este átomo se observa que es igual para los dos últimos compuestos debido a que contienen una cadena alifática de tamaño similar en su estructura. Los desplazamientos químicos de los protones

pertencientes al grupo NH con el sustituyente fenilo presentan diferencias muy pequeñas en δ , lo cual corrobora la asignación inequívoca de las señales para los protones NH. Las señales de protón del grupo NH unido a fenilo se desplaza a frecuencias mayores con respecto a los unidos a y la cadena alifática en II y III debido a efectos de desprotección por efectos de conjugación de los protones libres en NH y el anillo aromático.

Tabla 17. Señales RMN ^1H de los brazos espaciadores (ppm)

Fragmento feniltiureido	Núcleo		Compuesto		
	^1H	I	II	III	
CH_{meta} [J, Hz]	1, 3	7.33(<i>m</i>)	7.28(<i>t</i>) [7.8]	7.31(<i>t</i>) [7.6]	
CH_{para} [J, Hz]	2	7.13(<i>m</i>)	7.06 (<i>t</i>) [7.3]	7.10 (<i>t</i>) [7.2]	
CH_{orto} [J, Hz]	4, 6	7.47 (<i>dd</i>) [8.5, 1.1]	7.36 (<i>d</i>) [8.0]	7.39 (<i>d</i>) [7.9]	
PhNH(CS)NH-	7	10.11(<i>s</i>)	9.42(<i>s</i>)	9.46 (<i>s</i>)	
PhNH(CS)NH-	9	10.04 (<i>s</i>)	7.70 (<i>s</i>)	7.78 (<i>s</i>)	
	10	-----	2.19 (<i>t</i>) [7.3]	3.46 (<i>s</i>)	
	11	-----	1.49(<i>m</i>)	1.77 (<i>d</i>) [7.1]	
	12	7.64(<i>m</i>)	1.26 (<i>dt</i>) [15.1, 7.6]	2.26 (<i>t</i>) [7.3]	
	13	7.87(<i>m</i>)	1.49(<i>m</i>)	-----	
	14	-----	-----	12.11 (<i>s</i>)	
	15	7.87(<i>m</i>)	-----	-----	
	16	7.64(<i>m</i>)	12.01(<i>s</i>)	-----	
	17	-----	-----	-----	
	18	12.70(<i>s</i>)	-----	-----	

(*d*) doble, (*m*) múltiple, (*s*) simple, (*t*) triple. En DMSO- d_6

En la Tabla 18 se presentan los δ de ^{13}C , las y las asignaciones para las señales pertenecientes al protón ácido y al fragmento feniltioureido en I, II y III que corroboran la introducción del fragmento feniltioureido en el aminoácido de partida. Las señales para el grupo carbonilo se observan, y por desplazamiento químico son pertenecientes a un ácido carboxílico. Las señales del grupo tiocarbonilo también se observan, la presencia del enlace tioureido en los tres compuestos se corrobora ya que no existe diferencia en desplazamiento químico en los que aparece esta señal. En desplazamiento químico de los carbonos pertenecientes al grupo fenilo tampoco se observa diferencia significativa.

Tabla 18. Señales de RMN de ^{13}C para los brazos espaciadores

Núcleo		Compuesto		
Fragmento	^{13}C	I	II	III
feniltioureido				
CH_{meta}	1, 3	127.84	128.89	128.49
CH_{para}	2	133.69	124.30	124.01
CH_{orto}	4, 6	123.50	123.22	122.95
$=\text{C-NH}$	5	140.42	139.50	139.09
S=C	8	179.05	180.45	180.30
	10	141.63	43.98	43.11
	11	-----	28.49	23.96
	12	123.50	26.25	31.03
	13	128.92	24.52	174.13
	14	121.45	33.87	-----
	15	128.92	174.76	-----
	16	123.50	-----	-----
	17	171.03	-----	-----

La síntesis del ácido 4-(3-feniltioureido) benzoico (I), ácido 6-(3-feniltioureido) hexanoico (II) y ácido 4-(3-feniltioureido) butanoico (III) se logró. La estrategia de síntesis aplicada permitió la obtención de estos brazos espaciadores en donde el grupo amino de los precursores aminoácidos reaccionaron con el PTIC para generar el grupo funcional tiocarbamida y en el extremo contrario se conserva el grupo funcional carboxilato mediante el cual se acoplarán al polímero base PVA en una reacción posterior. Los tres brazos espaciadores resultantes fueron identificados mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C .

5.3.2. Síntesis de derivados funcionalizados PVA+I, PVA+II y PVA+III

La reacción de esterificación del PVA con los brazos espaciadores I, II y III se llevó a cabo en DMSO en condiciones homogéneas, el agua generada en la reacción fue retirada utilizando el principio de Dean-Stark generando el azeótropo benceno-agua a temperatura de ebullición de la mezcla de reacción durante el periodo de 30 a 60 minutos. En la Figura 38 se muestra el esquema de la obtención del polímero PVA+I.

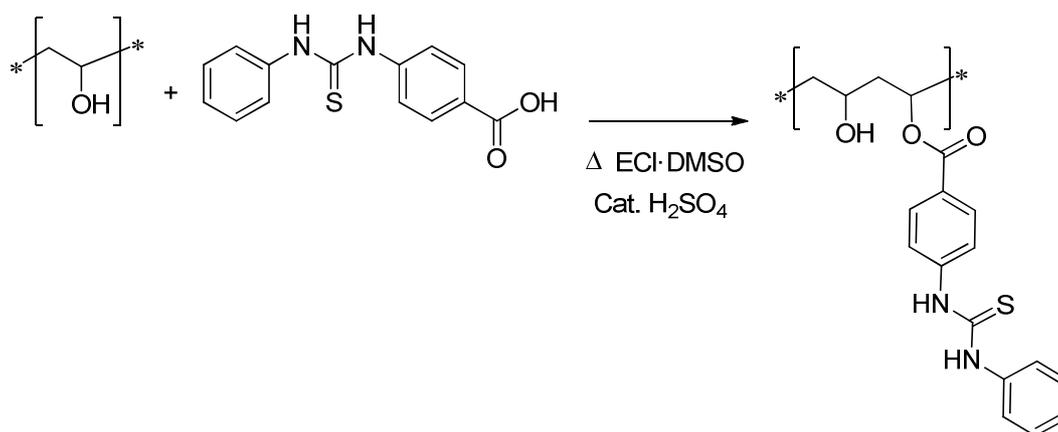


Figura 38. Esquema de reacción de la obtención del PVA+I

Como técnica alternativa se consideró la utilización del azeótropo tolueno-agua para aumentar la temperatura de la reacción de 70 a 85 °C, la reacción de esterificación no se favorece con el aumento de temperatura, observando la descomposición del brazo espaciador, la mezcla de reacción se torna roja intensa hasta negra, recuperando muy poco del material polimérico en la purificación, el cual al ser analizado mediante RMN de ^1H se observa solo señales pertenecientes al polímero de partida, PVA.

Los compuestos PVA+I (60 min de reacción), PVA+II (30 minutos de reacción) y PVA+III (30 minutos de reacción) se obtuvieron mediante la utilización del azeótropo benceno-agua en los cuales se propone, de acuerdo con su caracterización por RMN de ^1H , que se haya logrado la funcionalización del polímero de partida (PVA) y con ello se tiene la función tiocarbamida, que será la responsable de la adsorción de iones metálicos pesados. Los nuevos polímeros son medianamente solubles en DMSO a temperatura ambiente.

5.3.3. Caracterización del PVA+I mediante espectroscopía de IR y Raman

En la Figura 39 se muestra el espectro de IR de PVA y PVA+I se observa una marcada diferencia en las señales de ambos espectros. La Tabla 19 muestra las principales frecuencias de absorción en ambos compuestos.

El espectro de IR del PVA+I muestra las siguientes bandas de absorción asignadas a los grupos de la cadena principal a frecuencias similares a las se reportan en la literatura para el PVA (El Bahy *et al.*, 2012): $\nu\text{O-H}$ (ancha e intensa) en 3340 cm^{-1} , $\nu\text{C-H}_{\text{al}}$ en 2920 cm^{-1} , δCH_2 (intensa) en 1441 cm^{-1} , $\delta\text{C-H}$ y δOH en 1407 cm^{-1} , $\nu\text{C-C}$, y $\nu\text{C-O-C}$ en 1020 cm^{-1} . La banda de vibración $\nu\text{C=O}$ se observa en 1689 cm^{-1} .

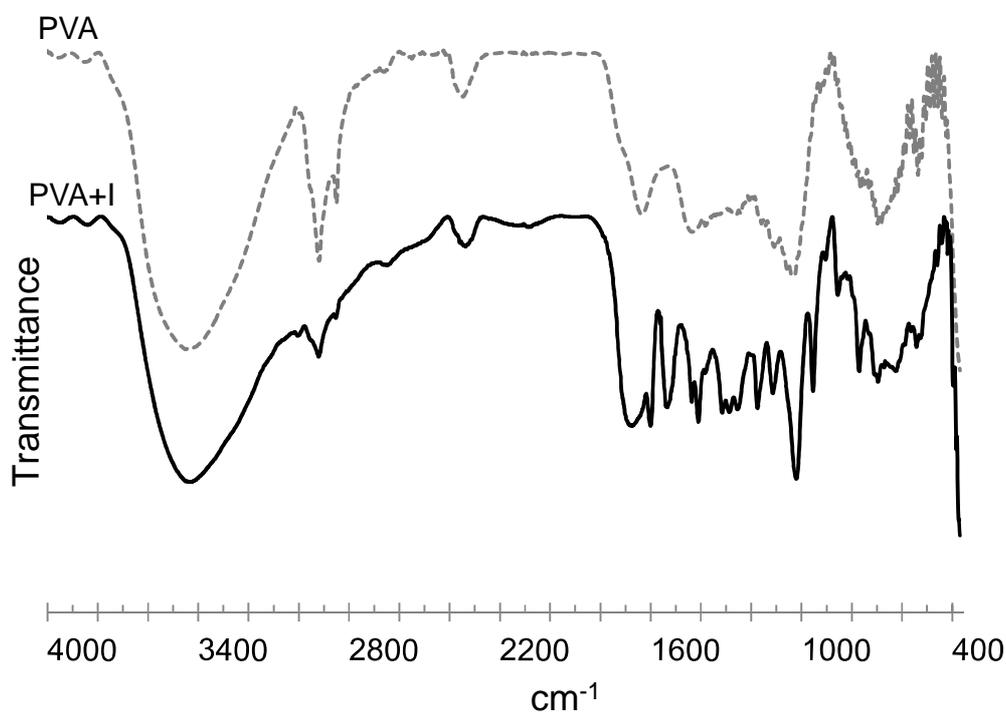


Figura 39. Espectros IR de PVA y PVA+I

El espectro de IR del PVA+I muestra, además de las bandas de la cadena polimérica principal, las siguientes bandas debidas a la introducción del brazo espaciador I: Grupo fenilo: $\nu_{\text{C-Har}}$, en 3000 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ en 1600 cm^{-1} , y $\omega_{\text{C-Har}}$ en 772 cm^{-1} . Grupo tiocarbamida: se observan las bandas tipo tioureido (I) 1531, (II) 1380, (III) 1253 y (IV) 644 cm^{-1} a frecuencias similares a las reportadas en la literatura (Estevez *et al.*, 2005). Las bandas de vibración $\nu_{\text{N-H}}$ no fueron asignadas debido a su traslapamiento con la banda ancha $\nu_{\text{O-H}}$.

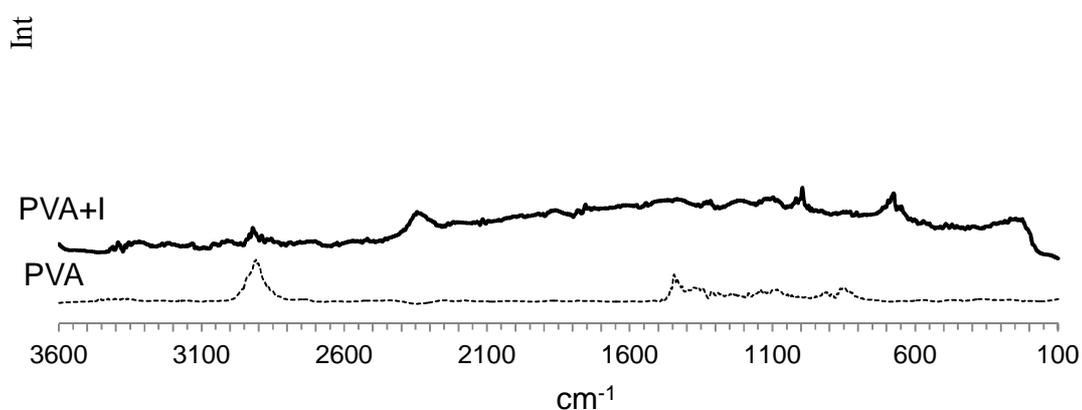


Figura 40. .Espectros Raman de PVA y PVA+I

Los espectros Raman del PVA y PVA+I, Figura 40, muestran similares absorciones de los grupos $\nu\text{C-H}_{\text{al}}$ en 2917 cm^{-1} y δCH_2 en 1435 cm^{-1} . Nuevas bandas se observan en el espectro de PVA+I: Grupo fenilo: $\nu\text{C-H}_{\text{ar}}$ 3010 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{C}$ 1752 cm^{-1} y respiración del anillo aromático en 1000 cm^{-1} ; Grupo tiocarbamida: bandas tioureido (I) 1544 , (II) 1317 , (III) 1218 , y (IV) at 644 cm^{-1} .

El espectro de IR y Raman del PVA+I corroboran la introducción del brazo espaciador I en PVA.

Tabla 19. Frecuencias observadas en las bandas de absorción de IR y Raman para PVA y PVA+I

PVA+I		PVA (El Bahy <i>et al.</i> , 2012)		Asignación
IR $\nu(\text{cm}^{-1})$	RAMAN $\nu(\text{cm}^{-1})$	IR $\nu(\text{cm}^{-1})$	RAMAN $\nu(\text{cm}^{-1})$	
3436 s	NO	3340 s	NO	$\nu\text{O-H}$
3000 s	3010 w	-	-	$\nu\text{C-H ar}$
2920 s	2917 s	2910 and 2940 s	2920 s	$\nu\text{C-H al}$
1689 s	NO	1710 s	NO	$\nu\text{C=O}$
1600 m	1752 m	-	-	$\nu\text{C=C ar}$
1531 s	1544 s	-	-	Banda I (tioureido)
1441 m	1435 m	1429 s	1445 m	$\delta\text{C-H}$
1407 s		1330 h		$\delta\text{C-H y } \delta\text{OH}$
1380 s	1317 m	-	-	Banda II (tioureido)
1253 s	1218 m	-	-	Banda III (tioureido)
1020 s	1020 w	1096 s	1662, s 1710 s	$\nu\text{C-C and}$ $\nu\text{C-O-C}$
NA	1000 s	-	-	Grupo fenilo
902 s	NO	899 m	NO	Macroestructura (esqueleto)
772 s	NO	-	-	$\omega\text{C-H ar}$
620 s	644 m	-	-	Band IV(tioureido)

s: fuerte; m: media; w: débil; h: hombro. NO: No observada d: NA: No asignada

5.3.4. Caracterización del PVA+I mediante espectroscopia de RMN de ^1H

La Figura 41 muestra el espectro de RMN de ^1H del polímero PVA+I en donde se observa a frecuencias altas una señal ancha en 11.71 ppm que fue asignada al protón del grupo OH de la cadena polimérica, que se desplaza a frecuencias altas por efecto de electronegatividad, al encontrarse probablemente quelatado con el grupo C=O de la misma molécula.

En la Figura 41 también se observan 5 señales en 7.88, 7.70, 7.56, 7.29 y 7.11 ppm, correspondientes a los protones aromáticos. En 4.46 ppm, 3.76 y 1.23 ppm se tienen las señales que integran para 1, 1 y 2 protones respectivamente, la zona de desplazamiento químico para estas señales es similar a la observada para el PVA (Zhang *et al.*, 2010), por lo que las señales se asignan a los hidrógenos de los grupos CH (unido a éster), CH₂ (cadena alifática) y CH (unido a OH) respectivamente.

El porcentaje de funcionalización obtenido para este compuesto es muy cercano al 15 % calculado basándose en el espectro de RMN de ^1H (Figura 41), integrando las áreas correspondientes al protón metílico proveniente de la cadena alifática y aromáticos pertenecientes al grupo funcional enlazado, utilizando la Ecuación (17):

$$\% \text{ de funcionalizacion} = \frac{100 \times A(H_{ar})}{A(CH) \times 9} \quad (17)$$

En donde $A(H_{ar})$ y $A(CH)$ son las áreas de los protones aromáticos y alifáticos respectivamente.

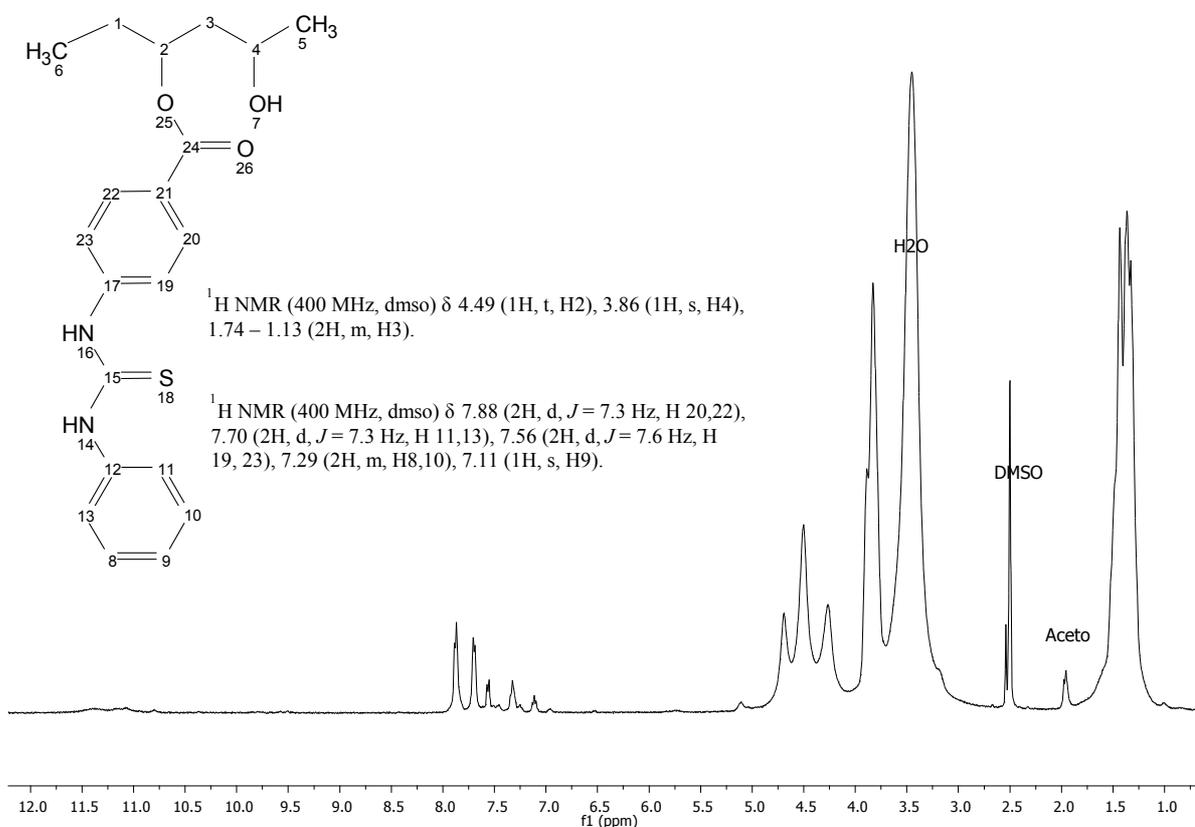


Figura 41. Espectro de RMN de ¹H de PVA+I

La transformación del PVA a PVA+I se realizó mediante la reacción de esterificación en fase homogénea y calentamiento convencional, el método utilizado requiere la síntesis previa del brazo espaciador I. En las condiciones de 1 hora de destilación azeotrópica con benceno se obtuvo el mayor porcentaje de funcionalización (15 %).

El porcentaje de funcionalización no se ha calculado para los derivados de II y III debido a que los rendimientos han sido muy bajos. El brazo espaciador se descompone antes de que se lleve a cabo la reacción de esterificación, siendo este un paso limitante, la reacción de funcionalización a temperatura ambiente se

propone para alcanzar un mejor rendimiento. En la literatura se reportan catalizadores para esta reacción como lo son N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (Wang *et al.*, 2005).

5.3.5. Estudio térmico de PVA+I

En la Figura 42 se pueden observar los análisis termogravimétricos para el PVA y el polímero funcionalizado PVA+I. En el PVA la mayor pérdida de peso se observa entre 230 y 300°C y es atribuida al proceso de desprendimiento de grupos hidroxilos vecinales formando agua, ácido acético y acetaldehído como subproductos, tal como se reporta en la literatura (Barrera *et al.*, 2007), indicando el desprendimiento de productos laterales como principal mecanismo de degradación del PVA. En este estudio se identificaron seis procesos térmicos para el PVA+I ubicados en intervalos de temperatura mostradas en la Tabla 20.

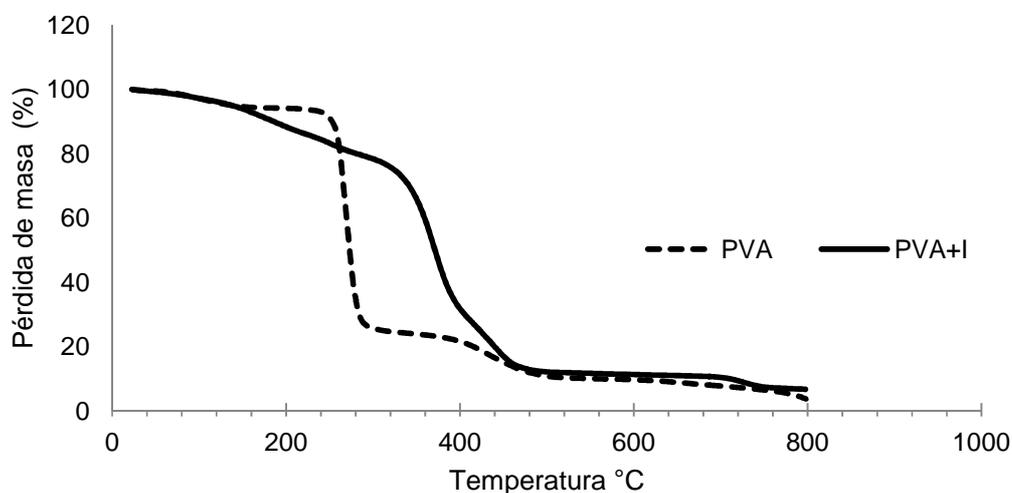


Figura 42. Análisis termogravimétricos para PVA y PVA+I

La curva de TGA para el PVA+I muestra una pequeña pérdida de masa entre los 120 y los 214°C, la cual se atribuye a la pérdida de agua, la pérdida de masa observada de los 214 a los 287 °C se atribuye al proceso de desprendimiento de grupos vecinales no funcionalizados tal como ocurre con el PVA. La línea base registra un descenso pronunciado a partir de los 290 °C el cual culmina con la pérdida casi total de la muestra en 411 °C, Figura 43, este resultado se atribuye a las reacciones de desfuncionalización con desprendimiento de estructuras más pesadas y la degradación de la cadena principal, en la curva DTGA para el PVA+I mostrada en la Figura 44 esto es evidente observándose la descomposición en esta región.

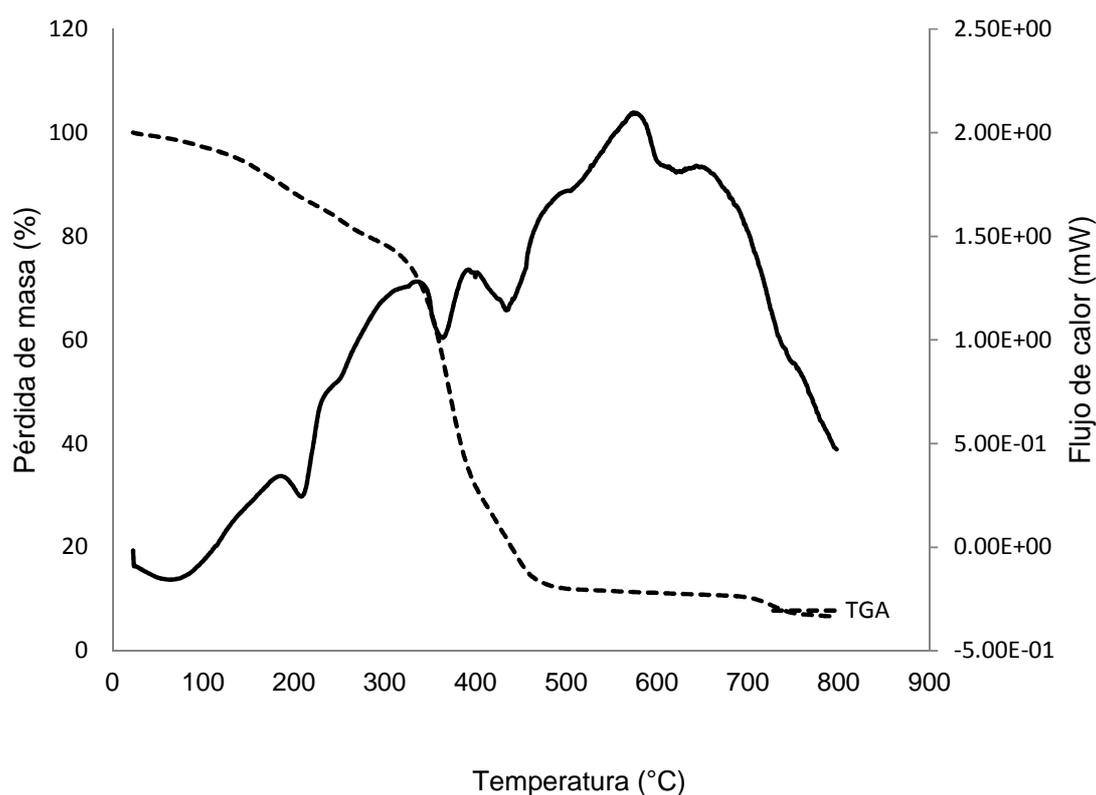


Figura 43. Resultados de DSC y TGA obtenidos PVA+I

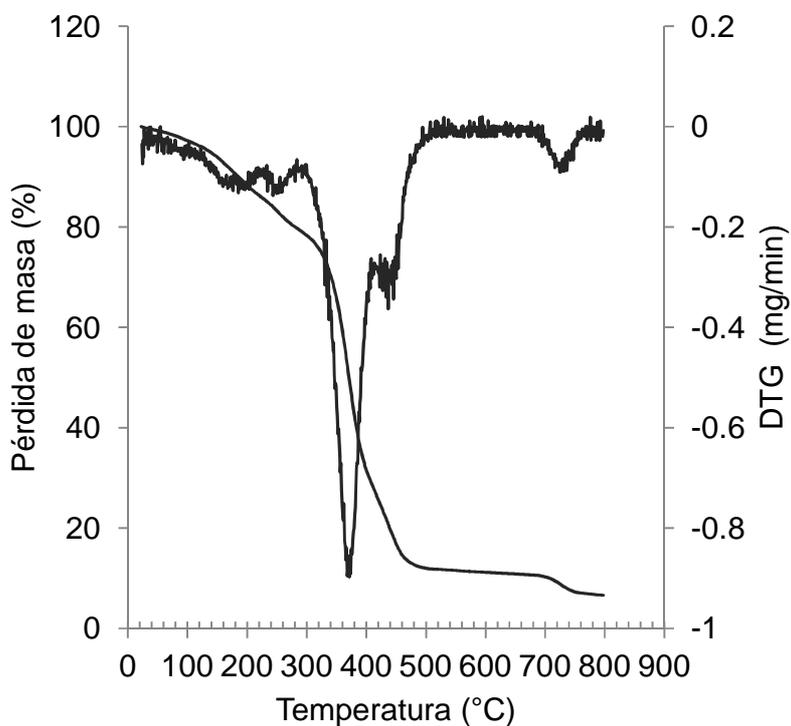


Figura 44. TGA y primera derivada del análisis termogravimétrico en PVA+I

Los estudios de degradación térmica de PVA+I muestran un aumento en la estabilidad frente a la degradación, con respecto al derivado PVA-PT. Este hecho queda patente en el sistema en el que el brazo espaciador I está presente y aumenta la temperatura de inicio de degradación. Este hecho se atribuye a la estabilidad adicional que presenta el sistema debido a la introducción de anillos aromáticos en su estructura, que de manera general producen este tipo de resistencia.

Tabla 20. Procesos térmicos en PVA+I

Etapa	DSC		Interpretación	TGA	
	T(°C)	T(°C) (Pico)		T(°C)	Pérdida de masa (%)
I	27-125	64	Humedad	27-125	4.15
II	125-214	206	Agua	125-214	9.03
III	214-287	247	Desprendimiento de grupos vecinales no funcionalizados	214-287	7.37
IV	290-411	369	Reacciones de desfuncionalización	290-411	51.29
V	407-448	433	Ruptura de los enlaces C-C de la cadena principal	407-448	10.81
VI	448-680	504	Carbonización	448-680	6.70

El PVA presenta la mayor pérdida de peso entre 230 y 300°C y es atribuida al proceso de desprendimiento de grupos hidroxilos vecinales. Por su parte el PVA+I presenta la mayor etapa degradativa entre los 290 y 411 °C con una pérdida de peso del 51.29 % que se atribuye a los procesos de desfuncionalización con desprendimiento de grupos de mayor peso molecular y degradación de la cadena principal.

La transformación del PVA a PVA+I se realizó mediante la reacción de esterificación en fase homogénea y calentamiento convencional, el método utilizado requiere la síntesis previa del brazo espaciador I. En las condiciones de 1 hora de destilación azeotrópica con benceno se obtuvo el mayor porcentaje de funcionalización (15 %). El PVA+I fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (IR, Raman y RMN de ^1H) y análisis térmico.

La función tiourea se ha utilizado ampliamente para su coordinación a iones metálicos (Estévez, 1998, Estévez *et al.*, 2006, Estévez *et al.*, 2005, García, 1998, Otazo *et al.*, 2001c, Sánchez, 2004, Vizzuett, 2001) este ligando unido a un polímero base podría separar selectivamente a iones metálicos blandos como Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} . La introducción de un brazo espaciador en el PVA se espera además disminuya los efectos estéricos que impida la coordinación al metal hacia la función. La introducción de la función tiourea en el polímero de partida, PVA, presenta un problema: la descomposición del brazo espaciador ante temperaturas elevadas, por lo que se obtuvo, mediante el método utilizado y descrito en esta sección, solo al derivado PVA+I en un 15 % de funcionalización, por lo que se propone para un mejor rendimiento realizar la reacción de funcionalización a temperatura ambiente, en la literatura se reportan catalizadores para esta reacción como lo son N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (Wang *et al.*, 2005).

PARTE D-II: ISOTERMAS DE SORCIÓN DE Cd²⁺, Hg²⁺ Y Pb²⁺ en PVA+I

Diferentes modificaciones químicas se han llevado a cabo para introducir dos grupos funcionales al PVA: el grupo feniltionocarbamoilo y la feniltiocarbamida con el fin de incrementar la capacidad de sorción de iones metálicos en agua.

El poli [4-(3-feniltioureido)-benzoato de vinilo], PVA+I, es un material derivado funcionalizado del PVA en un 15 %, contiene el grupo funcional tiocarbamida por lo que la capacidad de sorción hacia iones metálicos bandas mejoran con respecto al primer derivado funcionalizado PVA-PT.

La última parte del capítulo V está dedicada la aplicación del PVA+I en la remoción de Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} . Las constantes isotérmicas de Langmuir, Freundlich y cinéticas de pseudo primer y pseudo segundo orden así como el modelo de Weber y Morris se calculan para proponer el mecanismo asociado a la sorción.

5.4. Comprobación de las propiedades sorbentes de PVA+I ante Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}

5.4.1. Porcentaje de remoción del Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}

En la Tabla 21 se muestran los resultados del %E de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} en PVA+I, el resultado más importante es que el Pb^{2+} interactúa de manera más eficiente con el material polimérico, dado que la concentración del metal en solución disminuye considerablemente incluso cuando la concentración inicial en solución es 100 mg/L. La conducta observada es coherente con las características de la función tiocarbamida existente en el PVA+I, el grupo tionocarbamoilo con grupos voluminosos y electro aceptores como sustituyentes se ha reportado como ionóforos de metales blandos, prefiriendo Pb^{2+} y Hg^{2+} (Otazo-Sanchez *et al.*, 2001). Por otra parte, la longitud del brazo espaciador incrementa la flexibilidad del grupo funcional dentro del polímero, lo cual puede beneficiar la coordinación del grupo funcional con el metal.

La función tiourea dentro del polímero de partida mejoró de manera significativa la estabilidad del polímero ante los iones metálicos en cuestión lo que posibilita la regeneración del material.

Tabla 21. Eficiencia de remoción de Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} por PVA+I

Ion metálico	Concentración Inicial	Tiempo de contacto	Porcentaje de remoción
Cd^{2+}	5 mg/L	4 horas	11%
Hg^{2+}	100 mg/L	3 hora	70%
Pb^{2+}	100	3 horas	97%

5.4.2. Velocidad de sorción de los sistemas $\text{Cd}^{2+}/\text{PVA+I}$, $\text{Hg}^{2+}/\text{PVA+I}$ y $\text{Pb}^{2+}/\text{PVA+I}$

En la Figura 45 se muestra las cinéticas de sorción de Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} en PVA+I, la capacidad de sorción de Pb^{2+} es mayor e incrementa rápidamente en las primeras dos horas, llegando al equilibrio a las tres horas de contacto. El Hg^{2+} alcanza el equilibrio a las tres horas de contacto, mientras que el Cd^{2+} alcanza el equilibrio de sorción a las dos horas de contacto.

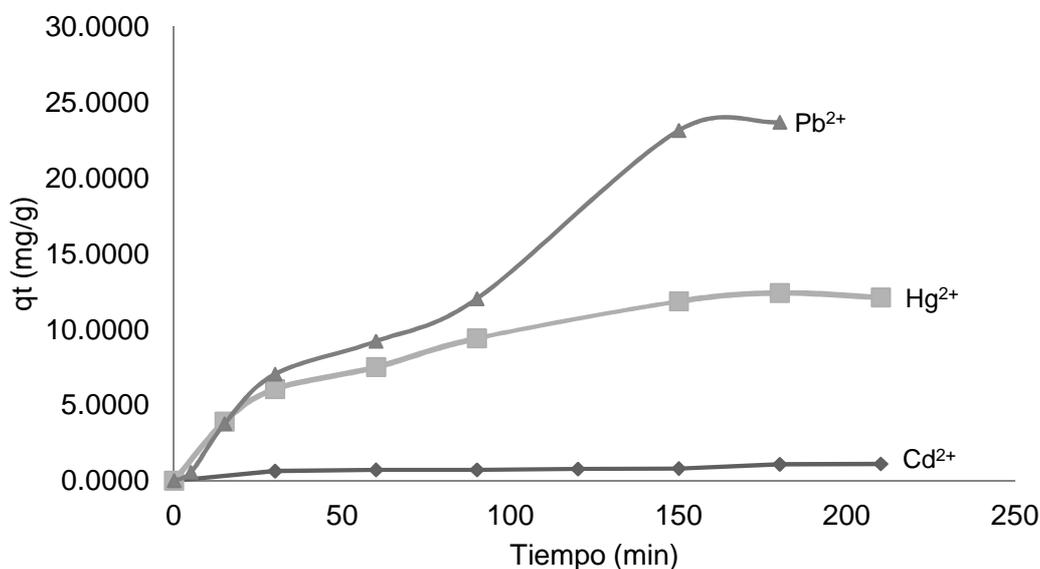


Figura 45. Efecto del tiempo de contacto en la sorción de Cd²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺ por PVA+I:
Dosis del adsorbente 5 g/L

5.4.3. Isotermas de adsorción de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I

La Figura 46 muestra los resultados experimentales de la sorción de Cd²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺ por PVA+I a varias concentraciones iniciales de los iones metálicos, se observa que para Hg²⁺ y Pb²⁺ con el incremento en la concentración inicial la capacidad total de sorción incrementa, mientras la capacidad de sorción de Cd²⁺ no cambia. Esta conducta se explica mediante la dominación de la sorción en los sitios funcionalizados en el material, tomando en consideración las características de la función tiocarbamida existente en el PVA+I, el grupo tiocarbamoilo con grupos voluminosos y electro aceptores como sustituyentes se ha reportado como ionóforos de metales blandos, prefiriendo Pb²⁺ y Hg²⁺ (Otazo-Sanchez *et al.*, 2001).

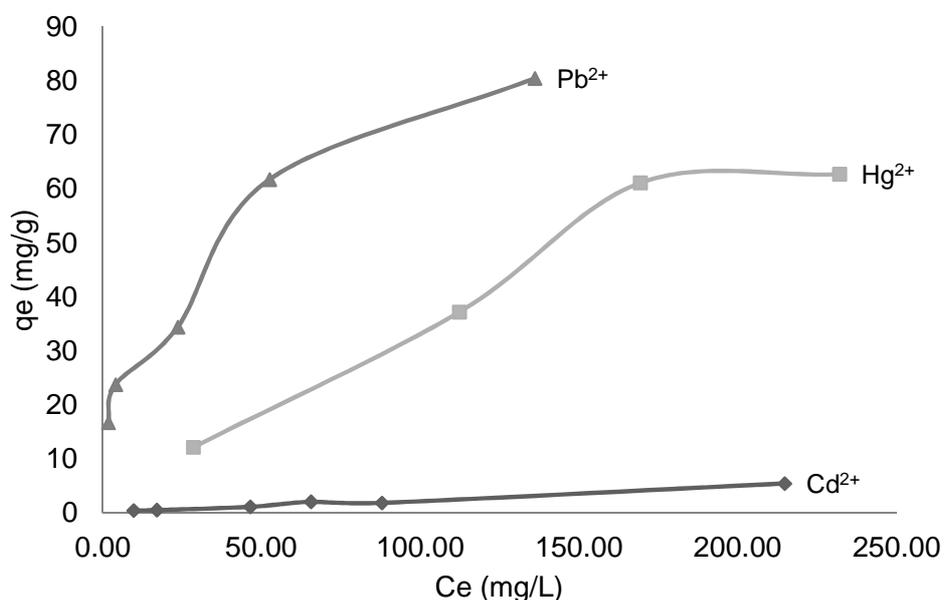


Figura 46. Capacidad total de sorción de Cd²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺ por PVA+I a distinta concentración inicial. Tiempo de contacto: 3 horas, dosis: 5g/L

5.4.4. Modelo isotérmico de Langmuir y Freundlich de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I

La Tabla 22 muestra la constante de Langmuir K_L (L/mg) y Q_{max} (mg/g) que se calcularon mediante la Ecuación (13) y para los sistemas estudiados. Los bajos coeficientes de correlación sugieren que los metales Cd²⁺ y Hg²⁺ no son sorbidos en PVA+I en una cobertura de monocapa sobre la superficie del sorbente.

La máxima capacidad de sorción Q_{max} del Pb²⁺ en PVA+I es 88.50 mg/g a temperatura ambiente sobre la base de la isoterma de Langmuir. En la Tabla 23 se muestra otros materiales poliméricos reportados para la remoción de Pb²⁺ en medio acuoso, de acuerdo con los valores de sorción que se reportan en la literatura el PVA+I demuestra ser un material competente para la remoción de Pb²⁺.

Tabla 22. Parámetros de isotermas de adsorción de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I. Dosis del adsorbente de 5 g/L

Parámetro	Ion metálico		
	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
Isoterma de Langmuir			
Q _{max} (mg/g)	22.78	175.44	88.50
K _L (L/mg)	1.3 x 10 ⁻³	2.6 x 10 ⁻³	5.4 x 10 ⁻²
R ²	0.1567	0.7698	0.9560
Isoterma de Freundlich			
K _f (mg/g)	0.046	0.77	13.47
n	1.16	1.21	2.80
R ²	0.9681	0.9838	0.9683

La Figura 47 muestra la gráfica del ajuste del modelo isotérmico de Freundlich a los datos experimentales de los sistemas estudiados. Los parámetros de Freundlich se calcularon mediante el ajuste lineal al modelo (Freundlich, 1906) basándose en la Ecuación (18).

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_f) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e) \quad (18)$$

Donde K_f (mg/g) y n son las constantes de Freundlich, relacionadas con la capacidad de sorción del sorbente y la energía de sorción respectivamente. La Tabla 22 también muestra los parámetros de Freundlich, un buen ajuste al modelo de Freundlich se observa en los tres sistemas estudiados (Cd²⁺/PVA+I (R²= 0.9681), Hg²⁺/PVA+I (R²= 0.9838), Pb²⁺/PVA+I (R²= 0.9683)) lo que indica que los iones metálicos Cd, Hg y Pb se asocia a múltiples sitios activos en el interior del PVA+I.

Tabla 23. Capacidades de sorción reportadas para materiales poliméricos sorbentes de Pb²⁺

Sorbente	q _e (mg/g)	Referencias
Poli 2-hidroximetilmetacrilato	3.04	(Moradi <i>et al.</i> , 2012)
Copolímero 2-hidroximetil metacrilato-metil metacrilato	31.45	(Moradi <i>et al.</i> , 2012)
Poliuretano funcionalizado con ácido sinfónico	0.51	(Gunashekar and Abu-Zahra, 2014)
Sílica mesoporosa funcionalizado con grupos amino	1.31	(Zhang and Li, 2013)
Quitosa/Bentonita	15	(Futalan <i>et al.</i> , 2012)
PVA+I	88.50	

La energía de interacción entre los metales y el material es fuerte y ocurre una quimisorción. El ajuste del modelo de Freundlich es común en polímeros ya que en principio los materiales poliméricos son superficies heterogéneas con diferentes sitios activos capaces de formar multicapas cuando se asocian fuertemente a especies químicas (quimisorción) (Yuh-Shan, 2004).

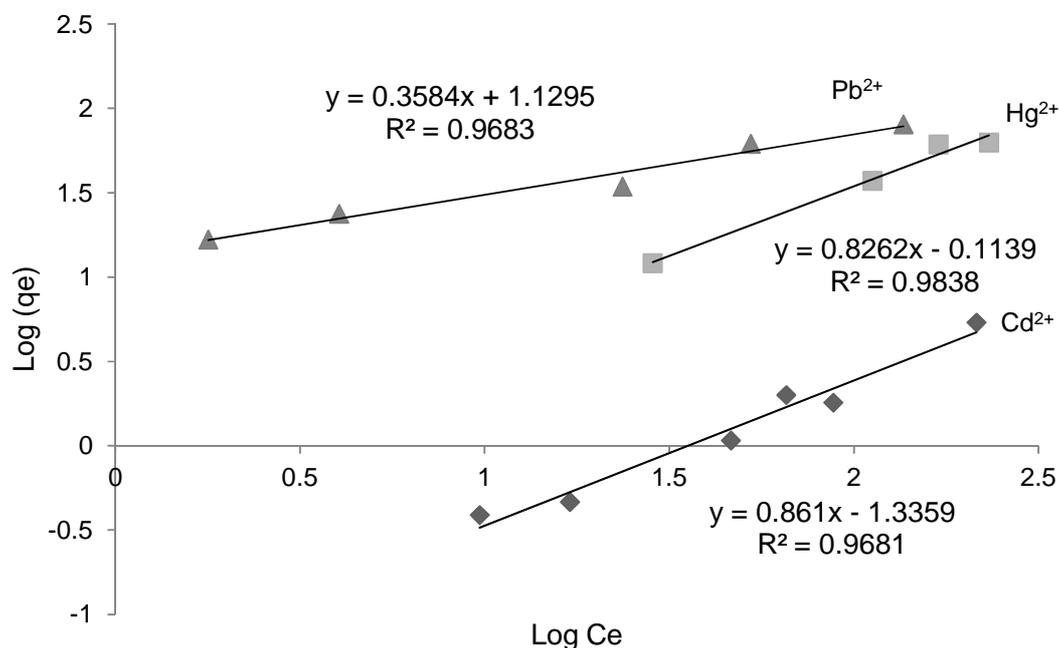


Figura 47. Gráfica lineal del modelo de Freundlich para los sistemas $Cd^{2+}/PVA+I$, $Hg^{2+}/PVA+I$ y $Pb^{2+}/PVA+I$

La máxima capacidad de sorción experimental que se obtuvo en este estudio es 81 mg de Pb^{2+} por gramo de PVA+I, este es un resultado importante debido a que es trascendentalmente mayor que el de otros materiales funcionalizados reportados en la literatura (Tabla 23).

5.4.5. Modelos cinéticos de Lagergren para los sistemas $Cd^{2+}/PVA+I$, $Hg^{2+}/PVA+I$ y $Pb^{2+}/PVA+I$

Los resultados obtenidos para la sorción de Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} en PVA+I a diferentes tiempos de contacto fueron analizados mediante las Ecuaciones (14), (15) y (16). L la Tabla 24 muestra los parámetros cinéticos calculados. Todos los modelos presentan altos coeficientes de correlación y mejor conformidad con el

modelo de pseudo segundo orden. La Figura 48 muestra la gráfica t/q_t vs. t . para el modelo lineal de pseudo segundo orden.

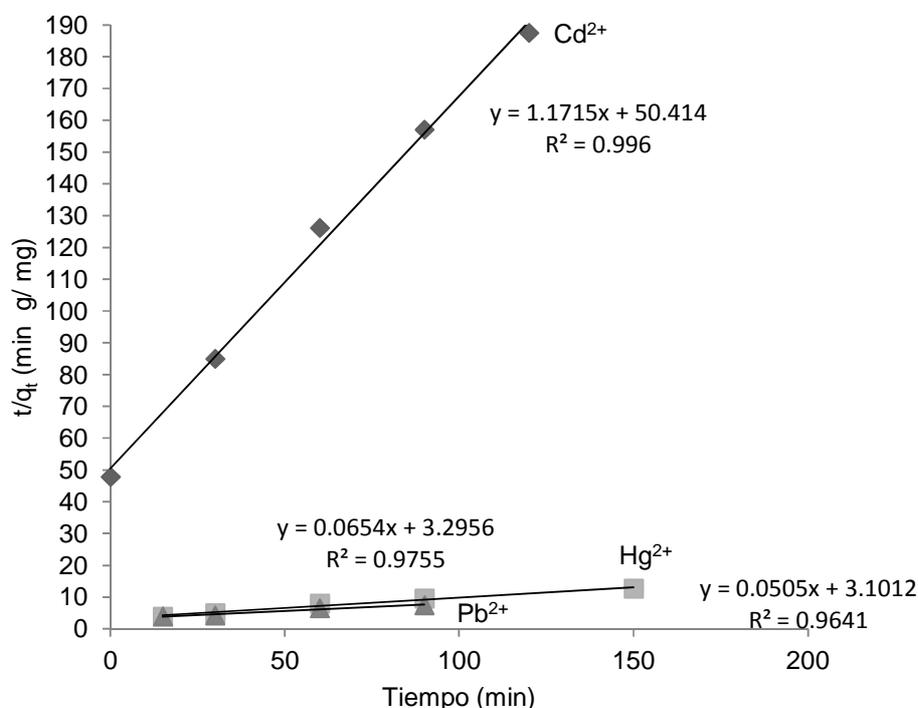


Figura 48. Cinéticas de adsorción de pseudo-segundo orden de Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} en PVA+I, dosis de adsorbente 5g/L

El ajuste lineal del modelo cinético de pseudo segundo orden a los datos cinéticos experimentales muestra que la sorción depende tanto de los sitios activos en el PVA+I como de la concentración de los iones metálicos en solución, en consecuencia, el mecanismo de sorción es descrito como una quimisorción.

Tabla 24. Constantes cinéticas de Cd²⁺, Pb²⁺ y Hg²⁺ sorbidas en PVA+I. Concentración inicial 100 mg/L. Dosis del sorbente 5g/L

Parámetro	Ion metálico		
	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
q _{e exp} (mg g ⁻¹)	1.1	12.4	23.69
Pseudo primer orden			
k ₁ (min ⁻¹)	3.1 x 10 ⁻³	8.5 x 10 ⁻³	3.4 x 10 ⁻³
q _e (mg g ⁻¹)	0.1158	1.1094	1.3609
R ²	0.7439	0.9650	0.9689
Pseudo segundo orden			
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2.7 x 10 ⁻²	1.3 x 10 ⁻³	8.2 x 10 ⁻⁴
q _e (mg g ⁻¹)	0.85	15.29	19.8
h ₀ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2.0 x 10 ⁻²	3.0 x 10 ⁻¹	3.2 x 10 ⁻¹
R ²	0.9960	0.9755	0.9641

5.4.6. Modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I

Los datos cinéticos experimentales de los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I se analizaron mediante el modelo de difusión intrapartícula Weber-Morris (Weber and Morris, 1963). La Ecuación (5) muestra el modelo lineal. La Figura 49 muestra la curva cinética de difusión q_e vs. t^{1/2}, se observa multilinealidad en el proceso de absorción, con tres regiones diferenciadas para los tres metales estudiados.

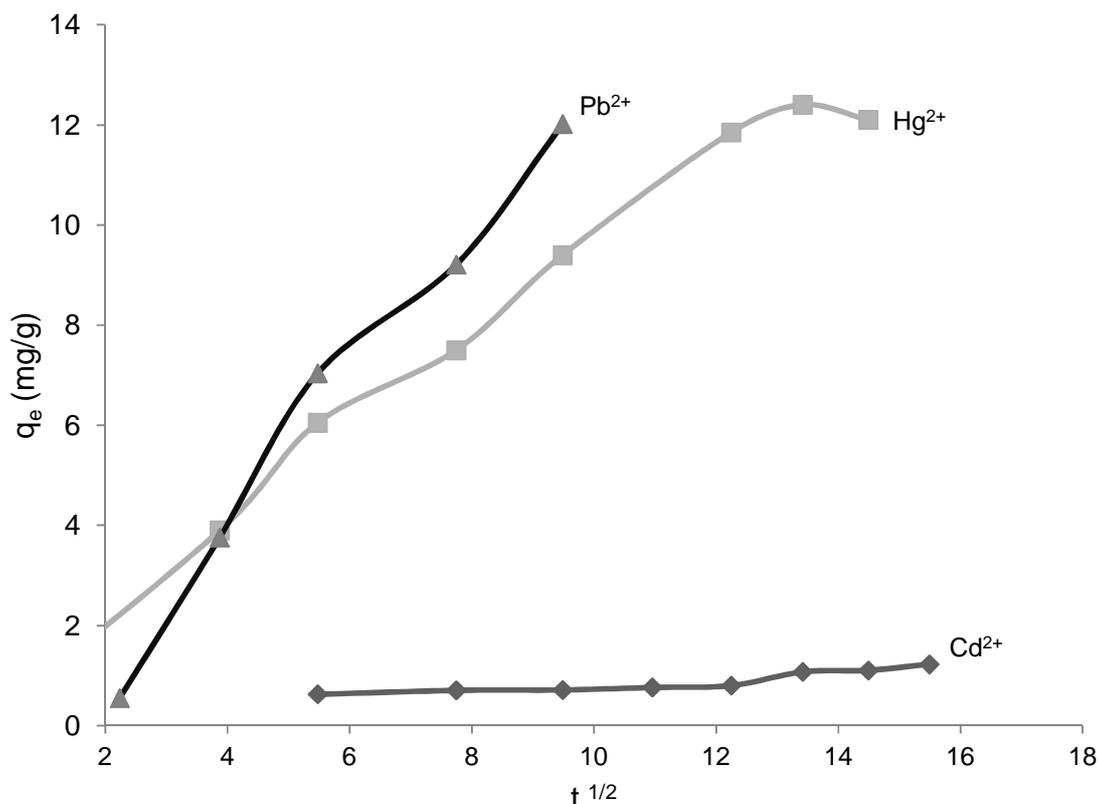


Figura 49. Gráfica del modelo cinético lineal de difusión intrapartícula de los para los sistemas Cd²⁺/PVA+I, Hg²⁺/PVA+I y Pb²⁺/PVA+I

La primera parte lineal en la cinética de Cd²⁺, Hg²⁺ y Pb²⁺ comprende el periodo de sorción de entre 0 y 2.5 horas para Cd²⁺ y de 0 a 30 minutos para Hg²⁺ y Pb²⁺ y representa la transferencia de masa externa o difusión del metal en la capa superficial del sorbente, una rápida difusión de Hg²⁺ y Pb²⁺ sobre la superficie externa del PVA+I se observa debido a la espontaneidad del proceso de sorción ($K_{\text{int Hg}^{2+}} = 1.1 \text{ mg/g min}$, $K_{\text{int Pb}^{2+}} = 2.00 \text{ mg/g min}$). Esta primera etapa se considera bastante común con Hg²⁺ y Pb²⁺ por su alta afinidad con la función tiourea (Otazo-Sanchez *et al.*, 2001).

La segunda porción lineal representa la difusión intrapartícula y unión de los metales con los lugares activos internos del PVA+I y corresponde al periodo de sorción de entre 2.5 y 3 horas para Cd^{2+} , y de 30 a 60 minutos para Hg^{2+} y Pb^{2+} . Finalmente, la tercera parte, de 3 horas en adelante para Cd^{2+} y de 1 hora en adelante para Hg^{2+} y Pb^{2+} indican una saturación del material, observándose, incluso, una pequeña fracción de desorción del metal Hg^{2+} .

La sorción de Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} en PVA+I se presentó en la última parte de este trabajo de tesis. Resultados muy promisorios se obtienen en particular para la remoción de Pb^{2+} , con una eficiencia del 97 %. La introducción de la función tiourea en el polímero de partida mejoró de manera significativa la estabilidad del polímero ante los iones metálicos en cuestión lo que posibilita la regeneración del material.

En este estudio se obtuvo la máxima capacidad de sorción experimental de 81 mg de Pb^{2+} por gramo de PVA+I. La sorción de los tres metales es mejor descrita por el modelo de Freundlich lo que indica que los iones metálicos Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} se asocia a múltiples sitios activos en el interior del PVA+I. La energía de interacción entre los metales y el material es fuerte y ocurre una quimisorción revelado por el mejor ajuste de los datos experimentales al modelo isotérmico de Lagergren de pseudo segundo orden y en concordancia con el modelo cinético Weber-Morris en el cual se distinguen las etapas de sorción en la capa superficial del sorbente, la difusión en el volumen del polímero y el proceso de saturación.

Capítulo VI: Conclusiones

1. El procedimiento para llevar a cabo la preparación del poli (tionocarbamato de vinilo) (PVA-PT) basado en la activación por microondas permite el control del tiempo y de la temperatura de reacción, logrando su estudio mediante diseños experimentales. El procedimiento ofrece las ventajas adicionales de ser seguro, de fácil manejo, reproducible y escalable.
2. El diseño experimental 2^2 generó modelos predictivos para las respuestas: % de funcionalización y % de rendimiento de PVA-PT; además del % de rendimiento de DFTio. El modelo indica que el tiempo de reacción influye de manera significativa en todas las respuestas. El óptimo experimental de la reacción estudiada se obtuvo para la combinación de 6 minutos y 125°C, que dio lugar a los valores 60 %, 42 % y 14 %.
3. La energía de activación (E_a) de 40.40 kJ/mol sugiere una moderada reactividad en el sistema, de acuerdo a lo reportado en la literatura referente a sistemas en fase heterogénea. Este resultado constituye un aporte del método de cálculo utilizado para la energía de activación.
4. El PVA-PT no se descompone hasta los 120°C de acuerdo a los resultados de los métodos térmicos de análisis, que describen seis procesos. La degradación del material implica cuatro de ellos, que consisten en las reacciones de desfuncionalización reportadas en este trabajo y se observan entre los 120 y los 340 °C, con una pérdida de peso del 62.57 %.
5. El PVA-PT adsorbe Cd^{2+} con una eficiencia del 12 al 36 %. La interacción entre el metal y el material polimérico se estudia mediante modelos isotérmicos. El proceso es asociado a una quimisorción (Lagergren) formando una cobertura de monocapa (Langmuir). El proceso es rápido y no se favorece con la temperatura debido a que el fenómeno de desorción del Cd^{2+} se presenta a 45°C.
6. La generación de la función tiocarbamida se realizó mediante la síntesis de los brazos espaciadores ácido 4-(3-feniltioureido) benzoico (I), ácido 6-(3-feniltioureido) hexanoico (II) y ácido 4-(3-feniltioureido) butanoico (III), estos se acoplaron al PVA mediante el grupo carboxilato en una reacción de

esterificación posterior. Los tres brazos espaciadores se identificaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C .

7. El brazo espaciador I se introdujo al PVA mediante la reacción de esterificación (Dean Stark) en fase homogénea y calentamiento convencional, para generar el derivado PVA+I con un 15 % de funcionalización como lo demuestran los estudios espectroscópicos de IR, Raman y RMN de ^1H . Este derivado no se ha reportado en la literatura.
8. Los estudios de degradación térmica de PVA+I muestran que es más estable que el PVA, esto es atribuible a la estabilidad adicional que presenta el sistema debido a la introducción de dos anillos aromáticos en su estructura. Adicionalmente, el PVA+I presenta la mayor pérdida de peso (51.29 %) en la etapa degradativa entre 290 y 411 °C, que se atribuye a los procesos de desfuncionalización y degradación de la cadena principal.
9. El PVA+I absorbe eficientemente Hg^{2+} y Pb^{2+} , sin embargo, para Cd^{2+} no presenta el mismo comportamiento. La interacción entre los metales y el material polimérico se estudia mediante modelos de isotermas de adsorción. El proceso es asociado a una quimisorción (Lagergren) en múltiples sitios activos en su superficie y volumen (Freundlich). El proceso de absorción es rápido según el modelo de difusión intrapartícula debido a la interacción de los metales y el material polimérico.
10. Como conclusión general en este trabajo de investigación se logró sintetizar los materiales PVA-PT y PVA+I, los cuales son altamente recomendables para la sorción de Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} . Estos resultados pueden ser extrapolados para aplicación industrial.

Capítulo VII: Recomendaciones

De acuerdo con los resultados hasta el momento generado en el trabajo de investigación, descrito en las secciones anteriores, se hacen las siguientes propuestas y recomendaciones:

- Aplicación de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) para realizar el estudio teórico de la interacción del PVA-PT con Cd^{2+} y Mn^{2+} mediante.
- Análisis del medio de reacción de la síntesis de los brazos espaciadores I, II y III. Aplicación de trietilamina por piridina.
- Análisis de la síntesis de los derivados PVA+I, PVA+II y PVA+III a temperatura ambiente, utilizando como catalizador N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) para aumentar el porcentaje de funcionalización y evitar la descomposición del brazo espaciador antes de la reacción de esterificación.
- Análisis de la pirólisis de los derivados PVA+I, PVA+II y PVA+III e identificación de los productos de descomposición mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- Análisis de la regeneración del PVA+I mediante lavados con tiourea.
- Análisis de espectroscopia de RMN de ^{13}C al PVA+I .
- Análisis del aumento en el tiempo de contacto entre PVA+I y los metales Hg^{2+} y Pb^{2+} en los estudios cinéticos de sorción.
- Análisis de un estudio de costo-beneficio en los materiales PVA+I y PVA-PT.

Capítulo VIII: Bibliografía

Abdeen, Z., Mohammad, S. G. and Mahmoud, M. S. Adsorption of Mn (II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*.

Ahmed Basha, C., Bhadrinarayana, N. S., Anantharaman, N. and Meera Sheriffa Begum, K. M. (2008). Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 71-78.

Al-Fulaij, O. A., Elassar, A. Z. A. and El-Sawy, N. M. (2005). Synthesis of poly(vinyl alcohol) and telechelic poly(vinyl alcohol): Characterization, complexation, and biological activity. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **10**, 27-39.

Al-Othman, Z. A., Naushad, M. and Nilchi, A. (2011). Development, Characterization and Ion Exchange Thermodynamics for a New Crystalline Composite Cation Exchange Material: Application for the Removal of Pb²⁺ Ion from a Standard Sample (Rompin Hematite). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **21**, 547-559.

Al-qudah, Y. H. F., Mahmoud, G. A. and Abdel Khalek, M. A. (2014). Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **7**, 135-145.

Al-Rashdi, B. A. M., Johnson, D. J. and Hilal, N. (2013). Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination* **315**, 2-17.

Albores-Velasco, M., Thorne, J. and Wain, R. L. (1995). Fungicidal activity of phenyl N-(4-substituted-phenyl)thionocarbamates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **43**, 2260-2261.

Alloway, B. and Ayres, D. C. (1997). *Chemical Principles of Environmental Pollution, Second Edition*: Taylor and Francis.

Anirudhan, T. S. and Rijith, S. (2012). Synthesis and characterization of carboxyl terminated poly(methacrylic acid) grafted chitosan/bentonite composite and its application for the recovery of uranium(VI) from aqueous media. *Journal of Environmental Radioactivity* **106**, 8-19.

Arias, O., Dominguez, C., Lastres, A., Pérez, L. and Otazo, E. (2001). Lead ion selective chemfet based on a new synthetic ionophere. *Afinidad*, 363-366.

Barajas, I. R. (2005). *Obtención y caracterización de materiales derivados del alcohol polivinílico y ácido poliacrílico*. Pachuca Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Barakat, M. A. (2010). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*.

Barrera, J., Rodríguez, J., Perilla, J. and Algecira, N. (2007). Estudio de la degradación térmica de poli(alcohol vinílico) mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial. *Ingeniería e Investigación* **27**, 100-105.

Bauman, R. A. (1966). Preparation and Spectral Properties of Some Thioncarbamate Esters. *Journal of Chemical and Engineering Data* **11**, 274-276.

Besson, T., Dozias, M.-J., Guillard, J., Jacquault, P., Legoy, M.-D. and Rees, C. W. (1998). Expeditious routes to 4-alkoxyquinazoline-2-carbonitriles and thiocarbamates via N-arylimino-1,2,3-dithiazoles using microwave irradiation. *Tetrahedron* **54**, 6475-6484.

Blue, L. Y., Van Aelstyn, M. A., Matlock, M. and Atwood, D. A. (2008). Low-level mercury removal from groundwater using a synthetic chelating ligand. *Water Research* **42**, 2025-2028.

Bochkarev, G. R., Pushkareva, G. I. and Kovalenko, K. A. (2010). Mineral dressing. Natural sorbent and Catalyst to remove from natural and waste waters. *Journal of Mining Science* **46**, 197-202.

Bühlmann, P., Pretsch, E. and Bakker, E. (1998). Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. *Chemical Reviews* **98**, 1593-1688.

Castro, E. A., Moodie, R. B. and Sansom, J. P. (1985). *Chem. Soc.* **2**, 737.

Castro, M., Cruz, J., Otazo, E. and Pérez, L. (2003). Molecular recognition of the 1,3-Diphenyl-Thiourea Hg²⁺. Ionophere. A density functional theory study of the complex. *J. Phys.Chem. A.*, 9000-9007.

Charentanyarak, L. (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, 135-138.

Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G. and Tyrer, M. (2009). Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research* **43**, 2605-2614.

Chetri, P., Islam, N. and Dass, N. N. (1996). Development of a novel catalyst for solution of poly(vinyl alcohol) in nonaqueous medium. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **34**, 1613-1615.

Cui, H., Qian, Y., Li, Q., Zhang, Q. and Zhai, J. (2012). Adsorption of aqueous Hg(II) by a polyaniline/attapulgitite composite. *Chemical Engineering Journal* **211–212**, 216-223.

Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Hazardous Materials*, 220–229.

Duran, C., Ozdes, D., Sahin, D., Bulut, V. N., Gundogdu, A. and Soylak, M. (2011). Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples. *Microchemical Journal* **98**, 317-322.

Ehrenstein, G. W. (2001). *Polymeric Materials. Structure- Properties- Applications*. Munich: Carl Hanser Verlag.

El Bahy, G. S., El-Sayed, E. S. M., Mahmoud, A. A. and Gweily, N. M. (2012). Preparation and characterization of poly vinyl alcohol/gelatin blends. *Journal of Applied Sciences Research* **8**, 3544-3551.

Estévez, O. (1998). *Síntesis y caracterización de ionóforos para electrodos selectivos de iones*. Cuba: U.H.

Estevez, O., Otazo, E., Hidalgo, C., Naranjo, I. and Reguera, E. (2005). A Raman and Infrared study of 1-furoyl-3-monosubstituted an 3,3- disubstitut thioureas. *Molecular and biomolecular spectroscopy*, 964-971.

Estévez, O., Otazo, E., Hidalgo, J., Naranjo, I. and Reguera, E. (2006). Novel CdCl₂ and HgCl₂ complexes with 3-monosubstituted and 3,3 disubstituted 1-furoylthioureas. IR and Ramman spectra. *Spectrochimica acta part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy*, 961-971.

Estévez, O., Otazo, E., Hidalgo, J. L., Naranjo, I. and Reguera, E. (2005). A Raman and Infrared study of 1-furoyl-3-monosubstituted and 3,3-disubstituted thioureas. *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 964-971.

Farooq, U., Khanb, M. A., Athar, M. and Kozinski, J. A. (2011). Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 400– 410.

Fontanals, N., Marcé, R. M., Borrull, F. and Cormack, P. A. G. (2010). Mixed-mode ion-exchange polymeric sorbents: dual-phase materials that improve selectivity and capacity. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **29**, 765-779.

Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* **57**, 385–470.

Futalan, C. M., Tsai, W. C., Lin, S. S., Hsien, K. J., Dalida, M. L. and Wan, M. W. (2012). Copper, nickel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in a ternary system. *Sustain. Environ. Res* **22**, 345-355.

Gabbiani, G., Baic, D. and Déziel, C. (1967). Toxicity of cadmium for the central nervous system. *Experimental Neurology* **18**, 154-160.

Gaina, C., Ursache, O., Gaina, V. and Ionita, D. (2012). Study on the Chemical Modification of Poly(Vinyl Alcohol) with 4-Maleimidophenyl Isocyanate. *Polymer - Plastics Technology and Engineering* **51**, 65-70.

Gao, J., Shao, X., Feng, B., Zhao, J. and Mao, S. (2004). Study on temperature-resistant properties of polymer–matrix solid film lubricants. *Journal of Applied Polymer Science* **93**, 2180-2184.

García, M. X., López, D., Picazo, O., Merino, J. C. and Pastor, J. M. (2003). Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal* **39**, 945-950.

García, B. (1998). *Síntesis, caracterización y estudio preliminar de la alquilación de N-benzoil-O-alkiltiocarbamatos*. Cuba: U.H.

Gilman, J. W., VanderHart, D. L. and Kashiwagi, T. (1994). Thermal decomposition chemistry of poly(vinyl alcohol). In: Society, A. C. (ed.) *Fire and Polymers II: Materials and Tests for Hazard Prevention. National Meeting, 208th. ACS Symposium Series 599*. Washington, DC: ACS Symposium Series 599, 161-185.

Gómez, I., Otazo, E. M., Hernández, H., Rubio, E., Varela, J., Ramírez, M., Barajas, I. and Gordillo, A. J. (2015). Thermal degradation study of PVA derivative with pendant phenylthionecarbamate groups by DSC/TGA and GC/MS. *Polymer Degradation and Stability* **112**, 132-136.

Gómez, I., Otazo, E. M., Prieto, F., Guevara, A. and Villagómez, J. R. (2013). Experimental design of the microwave assisted synthesis of the poly(vinyl phenylthionecarbamate). *Tetrahedron Letters* **54**, 4285-4288.

Gray, R. A. and Pallos, F. M. (1988). Herbicide compositions of extended soil life. Google Patents.

Gunashekar, S. and Abu-Zahra, N. (2014). Characterization of Functionalized Polyurethane Foam for Lead Ion Removal from Water. *International Journal of Polymer Science* **2014**, 7.

Han, Q., Chen, X., Niu, Y., Zhao, B., Wang, B., Mao, C., Chen, L. and Shen, J. (2013). Preparation of Water-Soluble Hyperbranched Polyester Nanoparticles with Sulfonic Acid Functional Groups and Their Micelles Behavior, Anticoagulant Effect and Cytotoxicity. *Langmuir* **29**, 8402-8409.

Hankins, N. P., Lu, N. and Hilal, N. (2006). Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Separation and Purification Technology* **51**, 48-56.

Hassan, C. M. and Peppas, N. A. (2000). Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. In: Science, A. i. P. (ed.), 37-65.

Hegazi, H. A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal* **9**, 276-282.

Hofstetter, P., Pretsch, E. and Simon, W. (1983). NMR-Spektroskopische Untersuchungen der kinetischen Limitierung der Kationenselektivität eines cadmiumselektiven Ionophors. *Helvetica Chimica Acta* **66**, 2103-2112.

Horie, K., Barón, M., Fox, R. B., He, J., Hess, M., Kahovec, J., Kitayama, T., Kubisa, P., Maréchal, E., Mormann, W., Swift, G., Tabak, D., Vohlidal, J., Wilks, E. S. and Work, W. J. (2004). Definitions of Terms Relating to Reactions of Polymers and to Functional Polymeric Materials. *Pure and Applied Chemistry* **76**, 889-906.

Jana, S., Saikia, A., Purkait, M. K. and Mohanty, K. (2011). Chitosan based ceramic ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and application to remove Hg(II) and As(III) using polymer enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal* **170**, 209-219.

Jellouli Ennigrou, D., Gzara, L., Ramzi Ben Romdhane, M. and Dhahbi, M. (2009). Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration. *Desalination* **246**, 363-369.

Jiang, Y., Pang, H. and Liao, B. (2009). Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *Hazardous Materials*, 1-9.

Johansson, A., Curstedt, T., Robertson, B. and Camner, P. (1984). Lung morphology and phospholipids after experimental inhalation of soluble cadmium, copper, and cobalt. *Environmental Research* **34**, 295-309.

Kamata, S. and Onoyama, K. (1991). Lead-selective membrane electrode using methylene bis(diisobutyldithiocarbamate) neutral carrier. *Analytical Chemistry* **63**, 1295-1298.

Kowalska, T. and Sherma, J. (2006). *Preparative Layer Chromatography*. United States of America CRC Press.

- Kumar, M. and Puri, A. (2012). A review of permissible limits of drinking water. *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine* **16**, 40-44.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* **24**, 1-39.
- Lai, M.-T. and Shih, J.-S. (1986). Mercury(II) and silver(I) ion-selective electrodes based on dithia crown ethers. *Analyst* **111**, 891-895.
- Lai, S., Casu, M., Saba, G., Lai, A., Husu, I., Masci, G. and Crescenzi, V. (2002). Solid-State ¹³C NMR Study of Poly(vinyl alcohol) Gels. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **21**, 187-196.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* **38**, 2221-2295.
- Lerchi, M., Bakker, E., Rusterholz, B. and Simon, W. (1992). Lead-selective bulk optodes based on neutral ionophores with subnanomolar detection limits. *Analytical Chemistry* **64**, 1534-1540.
- Li, J. and Gauthier, M. (2000). Synthesis of ω - and α,ω -sulfonatotelechelic based on homopolymers and block copolymers of n-butyl methacrylate and t-butyl methacrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **38**, 3711-3721.
- Lindner, E., Toth, K. and Pungor, E. (1984). Lead-selective neutral carrier based liquid membrane electrode. *Analytical Chemistry* **56**, 1127-1131.
- Liu, Y., Yan, J., Yuan, D., Li, Q. and Wu, X. (2013). The study of lead removal from aqueous solution using an electrochemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* **218**, 81-88.
- Loher, H. J., Bauer, K. and Bieringer, H. (1996). Plant-protecting agents containing isoxazolines or isothiazolines, and novel isoxazolines and isothiazolines. Google Patents.
- Mahmood, T., Saddique, M. T., Naeem, A., Mustafa, S., Dilara, B. and Raza, Z. A. (2011). Cation exchange removal of Cd from aqueous solution by NiO. *Journal of Hazardous Materials* **185**, 824-828.
- Martinelli, M., Froimowicz, P., Calderon, M. and Strumia, M. (2003). Materiales poliméricos funcionalizados. Parte I: Síntesis y polimerización de monómeros funcionalizados. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **4**, 30-47.
- Mendez Armenta, M. and Ríos, C. (2007). Cadmium neurotoxicity. *Environmental toxicology and pharmacology*, 350-358.
- Miller, S. M. (2012). Identifying Biomarkers and Mechanisms of Toxic Metal Stress with Global Proteomics. Medium: ED; Size: 111 KB.
- Minitab. (2003). Meet MINITAB Release 14 for Windows®. USA.
- Monier, M. and Abdel-Latif, D. A. (2013). Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **250-251**, 122-130.
- Montiel, A., Rojas, S. and Otazo, E. (2004). N-furolyl-O-bencil thionecarbamate. *J. Chem. Crystallography*, 89-93.

Moradi, O., Mirza, B., Norouzi, M. and Fakhri, A. (2012). Removal of Co(II), Cu(II) and Pb(II) ions by polymer based 2-hydroxyethyl methacrylate: thermodynamics and desorption studies. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* **9**, 31.

Moreno, G., De Paz, M. V., Valencia, C. and Franco, J. M. (2012). Synthesis and characterization of isocyanate-functionalized PVA-based polymers with applications as new additives in lubricant formulations. *Journal of Applied Polymer Science* **125**, 3259-3267.

Mormann, W. and Michel, U. (2002). Improved synthesis of cellulose carbamates without by-products *Carbohydrate Polymers*, 201-208.

Nath, R., Prasad, R., Palinal, V. K. and Chopra, R. K. (1984). Molecular basis of cadmium toxicity. *Progress in food and nutrition science* **8**, 109-163.

Neagu, V., Luca, C., Ștefan, S., Ștefan, M. and Untea, I. (2007). Unconventional ion exchange resins and their retention properties for Hg²⁺ ions. *Reactive and Functional Polymers* **67**, 1433-1439.

Nurchi, V. M., Crisponi, G. and Villaescusa, I. (2010). Chemical equilibria in wastewater during toxic metal ion removal by agricultural biomass. *Coordination Chemical Reviews*, 2181-2192.

O'Connell, D. W., Birkinshaw, C. and O'Dwyer, T. F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 6709-6724

Orlando, U. S., Baes, A., Nishijima, W. and Okada, M. (2002). Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green Chemistry*, 555-557.

Ortiz-Polo, A., Richards-Urbe, R. M., Otazo-Sánchez, E. M., Prieto-García, F., Hernández-Ávila, J., Acevedo-Sandoval, O. and Gordillo-Martínez, A. (2007). New Organo-Inorganic Materials for Water Contaminants Remediation. *MRS Online Proceedings Library* **1007**, null-null.

Otazo-Sanchez, E., Perez-Marin, L., Estevez-Hernandez, O., Rojas-Lima, S. and Alonso-Chamarro, J. (2001). Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy-metal ion selective electrodes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **0**, 2211-2218.

Otazo, E., Estévez, O., Pérez, L., Alonso, J. and Rojas, S. (2001). Aroylthioureas: New organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes. *J. Royal Soc. Chem. Perkin Trans*, 2211-2218.

Otazo, E., Ortiz, P., Estévez, O., Pérez, L., Giocoechea, I., Cerón, A. and Villagómez, J. (2002). Aroylthioureas new organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes. A nuclear magnetic resonance study. *Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2281-2290.

Otazo, E. M., Ortiz, A., Richards, R. M. and Ponce, B. (2011). Materiales funcionales para la remoción de iones metálicos contaminantes del agua. In: Hidalgo, U. A. d. E. d. (ed.) *Avances en Impacto, Tecnología y Toxicología Ambiental*. Pachuca, Higoalco, México: UAEH, 85-113.

Otazo, E. M., Vizzuett, C. Z., Pérez, L., Estévez, O., López, H., Rojas, S., Salazar, V., Villagómez, J. R. and Cerón, A. (2001c). *Estudio y caracterización de los complejos Hg (II) con furoiltiouras*. Guanajuato: VIII Congreso Iberoamericano de química inorgánica.

Panicker, C. Y., Varghese, H. T., George, A. and Thomas, P. (2010). FT-IR, FT-Raman and ab-initio studies of 1,3-diphenyl thiourea *European Journal of Chemistry* **1**, 173-178.

Patrick, L. (2006a). Lead toxicity part II: the role of free radical damage and the use of antioxidants in the pathology and treatment of lead toxicity. *Alternative medicine review : a journal of clinical therapeutic* **11**, 114-127.

Patrick, L. (2006b). Lead toxicity, a review of the literature. Part 1: Exposure, evaluation, and treatment. *Alternative medicine review : a journal of clinical therapeutic* **11**, 2-22.

Pérez, L., Otazo, E., Macedo, G., Avila, P., Alonso, J. and López, H. (2000). Mercury (II) ion-selective electrode. Study of 1,3-diphenylthiourea as ionophore *The analyst*, 1787-1790.

Pérez Marín, L., Martínez Rubí, Y., Arias de Fuentes, O., Fonseca Ortiz, O., Otazo Sánchez, E., Estévez, O. L., Fajardo, Y., Alonso Chamorro, J. and Casabo, J. (1998). Lead ion-selective electrode based on a neutral mobile carrier. *Afinidad* **55**, 130-132

Pollino, J. M. and Weck, M. (2005). Non-covalent side-chain polymers: design principles, functionalization strategies, and perspectives. *Chemical Society Reviews* **34**, 193-207.

Ponce, B., Ortiz, A., Otazo, E. M., Reguera, E., Acevedo-Sandoval, O., Prieto, F. and Gonzalez, C. A. (2014). Physical characterization of an extensive volcanic rock in México: "red tezontle" from Cerro de la Cruz, in Tlahuelilpan, Hidalgo, Mexico. *Acta Universitaria* **24**, 9-16.

Quante, J. M., Hoke, R. A., Mize, P. D., Woodard, D. L. and O. Elmo Millner, d. (1996). Process for preparing cephalosporin compounds. Google Patents.

Quas, L., Schröder, U., Schröder, B., Dietze, F. and Beyer, L. (2000). Heavy metal extraction with thiocarbamic-O-alkylesters. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **18**, 1167-1177.

Richards, R. (2007). Evaluación de un nuevo material polimérico para la remoción de metales en medio acuoso. *Área académica de química*. Mineral de la Reforma Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Richards, R. (2011). *Estudio de la remoción de manganeso (II) en agua con poli(feniltioncarbamato de alcohol polivinílico)*. Mineral de la Reforma Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Richards, R., Otazo, E., Prieto, F., Gordillo, A. and Gonzalez, C. (2008). Synthesis, thermal and spectroscopic characterization of new PVA derivative for metal ion water contaminants absorption: poly(vinylphenylthionecarbamate). In: Sanderson, R. (ed.) *10th Annual UNESCO/IUPAC Conference on Macromolecules and Materials*. Mpumalanga, South Africa: UNESCO Associated Center for Macromolecules and Materials University of Stellenbosch, 32.

Richards, R. M., Gómez, I., Otazo-Sánchez, E. M., Prieto, F., Hernández-Ávila, J., Linares, G., González, C. A., Gordillo, A. J. and Villagómez, R. (2015). High Mn²⁺ Uptake by a New Polyvinyl Alcohol Derivative: Isotherm Model Analysis. *Separation Science and Technology* **50**, 233-244.

Ruiz-Hitzky, E. (2001). Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry* **11**, 86-91.

Sánchez, D. (2004). *Síntesis y caracterización de complejos de Cu con furoiltioureas de utilidad para el desarrollo de sensores potenciométricos*. Mineral de la Reforma Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Sartore, L., Caliceti, P., Schiavon, O. and Veronese, F. (1991). Enzyme modification by MPEG with an amino acid or peptide as spacer arms. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **27**, 45-54.

Schmidtchen, F. P. and Berger, M. (1997). Artificial Organic Host Molecules for Anions. *Chemical Reviews* **97**, 1609-1646.

Schneider, J. K., Hofstetter, P., Pretsch, E., Ammann, D. and Simon, W. (1980). N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctan-dithioamid, Ionophor mit Selektivität für Cd²⁺. *Helvetica Chimica Acta* **63**, 217-224.

Sen Gupta, S. and Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **162**, 39-58.

Sheehan, M., Ramasamy, R. and Lamb, D. (2014). Molecular mechanisms involved in varicocele-associated infertility. *Journal of Assisted Reproduction and Genetics* **31**, 521-526.

Shehap, A. M. (2008). Thermal and Spectroscopic Studies of Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxy Methyl Cellulose Blends. *Egypt. J. Solids*. **31**, 75-91.

Smet, L. C. P. M. d., Ullien, D., Mescher, M. and Sudhölter, E. J. R. (2011). *Organic Surface Modification of Silicon Nanowire-Based Sensor Devices*.

Sperling, R. A. and Parak, W. J. (2010). Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **368**, 1333-1383.

Srivastava, S. K., Gupta, V. K. and Jain, S. (1996). A PVC-based benzo-15-crown-5 membrane sensor for cadmium. *Electroanalysis* **8**, 938-940.

SSA. (1994). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. In: Salud, S. d. (ed.): Diario Oficial de la Federación.

Stevens, A. C. and Freiser, H. (1991). Coated-wire cadmium ion-selective electrode based on the bidentate neutral carrier 4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine. *Analytica Chimica Acta* **248**, 315-321.

Szczepaniak, W. and Oleksy, J. (1986). Liquid-state mercury(II) ion-selective electrode based on N-(O,O-diisopropylthiophosphoryl)thiobenzamide. *Analytica Chimica Acta* **189**, 237-243.

Tao, S., Wang, C., Ma, W., Wu, S. and Meng, C. (2012). Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of

organic and inorganic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials* **147**, 295-301.

Thi To Vo, L., Široká, B., Pradip Manian, A. and Thomas, B. (2010). Functionalisation of cellulosic substrates by a facile solventless method of introducing carbamate groups. *Carbohydrate Polymers*, 1191-1197.

Timchenko, V. P., Novozhilov, A. L. and Slepysheva, O. A. (2004). Kinetics of Thermal Decomposition of Thiourea. *Russian Journal of General Chemistry* **74**, 1046-1050.

USEPA. (2015). National Recommended Water Quality Criteria. United States Environmental Protection Agency.

Vasile, C., Dumitriu, R. P., Cheaburu, C. N. and Oprea, A. M. (2009). Architecture and composition influence on the properties of some smart polymeric materials designed as matrices in drug delivery systems. A comparative study. *Applied Surface Science* **256**, S65-S71.

Vizzuett, C. (2001). *Estudio de los complejos de furoiltiureas con metales pesados*. Mineral de la Reforma Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Vogel, A. I. (1956). *A Text Book of Practical Organic Chemistry*. London: Longman Group Ltd.

Walter, W. and Bode, K. D. (1967). Syntheses of Thiocarbamates. *Angewandte Chemie International Edition in English* **6**, 281-293.

Walters, Parker, Morgan and Deming. (1991). *Sequential Simplex Optimization*. Florida: CRC Press LLC.

Wang, Y. M., Ikeda, A., Hori, N., Takemura, A., Ono, H., Yamada, T. and Tsukatani, T. (2005). N,N-dicyclohexylcarbodiimide assisted synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol-co-vinyl levulinate). *Polymer* **46**, 9793-9802.

Wang, Z., Lim, B. and Choi, C. (2011). Removal of Hg²⁺ as an electron acceptor coupled with power generation using a microbial fuel cell. *Bioresource Technology* **102**, 6304-6307.

Watcher, R. (1989). *Chem. Abstr* **111**, 128868a.

Weber, W. J. and Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Jnl. Sanit. Engng Divn. Amer. Soc. Civ. Engrs.* **89**.

Wong, C. S. C., Li, X. and Thornton, I. (2006). Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution* **142**, 1-16.

Xu, M., Chang, Q. and Chen, J. (2009). Study on the Treatment of Wastewater Containing Mercury by Macromolecular Heavy Metal Flocculant Mercaptoacetyl Polyethyleneimine. *Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2009. *ICBBE 2009. 3rd International Conference on*, 1-6.

Xu, Q., Yin, P., Zhao, G., Yin, G. and Qu, R. (2010). Synthesis and characterization of silica gel microspheres encapsulated by salicylic acid functionalized polystyrene and its adsorption of transition metal ions from aqueous solutions. *Central European Journal of Chemistry* **8**, 214-222.

Yin, C., Li, J., Xu, Q., Peng, Q., Liu, Y. and Shen, X. (2007). Chemical modification of cotton cellulose in supercritical carbon dioxide: synthesis and characterization of cellulose carbamate. *Carbohydrate Polymers*, 147-159.

Yin, P., Xu, Q., Qu, R., Zhao, G. and Sun, Y. (2010). Adsorption of transition metal ions from aqueous solutions onto a novel silica gel matrix inorganic–organic composite material. *Journal of Hazardous Materials* **173**, 710-716.

Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* **59**, 171-177.

Zhang, D. and Li, J. (2013). Ordered SBA-15 mesoporous silica with high amino-functionalization for adsorption of heavy metal ions. *Chinese Science Bulletin* **58**, 879-883.

Zhang, F., Lan, J., Zhao, Z., Yang, Y., Tan, R. and Song, W. (2012). Removal of heavy metal ions from aqueous solution using Fe₃O₄–SiO₂-poly(1,2-diaminobenzene) core–shell sub-micron particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **387**, 205-212.

Zhang, Y., Zhu, P. C. and Edgren, D. (2010). Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with glyoxal. *Journal of Polymer Research* **17**, 725-730.