



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**Síntesis y caracterización de un polianfolito
con grupos piridínicos y fosfónicos útil en la
remoción de colorantes textiles**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

Presenta:

Yael Sebastián Angeles Quijano

Directora

Dra. Ana María Herrera González

Co-Directora

Dra. Nayeli Trejo Carbajal

Mineral de la Reforma, Hgo.



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de marzo de 2024

Número de control: ICBI-D/389/2024
Asunto: Autorización de impresión.

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

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Yael Sebastián Angeles Quijano**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis y caracterización de un polianfolito con grupos piridínicos y fosfónicos útil en la remoción de colorantes textiles**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dra. Susana Rojas Lima

Secretario: Dra. Mari Carmen Reyes Ángeles

Vocal: Dra. Ana María Herrera González

Suplente: Dra. Nayely Trejo Carbajal

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/YCC



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

uaeh.edu.mx

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio de polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la **Dra. Ana María Herrera González** y la **Dra. Nayely Trejo Carbajal**.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directoras de tesis, la **Dra. Ana María Herrera González** y a la **Dra. Nayely Trejo Carbajal**, por su gran apoyo, dedicación y enseñanza durante este largo proceso. Sus conocimientos, experiencia y orientación fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo.

A mis padres, **Isidro Angeles Rojo y Lulú Quijano González**, les agradezco por siempre brindarme su amor y apoyo incondicional, así como su confianza en mí para poder cumplir todos mis objetivos personales y académicos. Sin ustedes, este logro no habría sido posible. A mis hermanas, **Naomi y Jade**, por siempre estar ahí cuando más las necesitaba.

A la **Dra. Mari Carmen Reyes Angeles** y demás **compañeros de investigación**, por sus numerosas colaboraciones que enriquecieron este proyecto, su contribución fue esencial para el éxito de este. Además, por el gran equipo de trabajo que me permitió crear grandes amistades y me ayudaron a crecer profesionalmente.

A mis **amigos**, quienes me brindaron su apoyo y aliento en momentos difíciles, así como recuerdos y experiencias inolvidables a lo largo de mi estancia universitaria.

A mi **familia**, por creer en mí en todo momento. Su apoyo incondicional ha sido un impulso para seguir cumpliendo mis metas tanto personales como académicas.

A los **profesores** que contribuyeron en mi formación académica, les quiero agradecer por transmitirme los conocimientos y habilidades necesarias para llegar hasta este punto.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**, por brindarme el entorno y las herramientas para desarrollarme como estudiante.

A **Dios**, quien ha sido mi inspiración y guía a lo largo de este camino.

Y a todos aquellos que durante todo este tiempo me brindaron su apoyo de distintas maneras, para lograr ser lo que hoy soy.

Sin cada uno de ustedes nada de esto hubiera sido posibles, por eso les doy infinitas gracias por ser parte de este proceso tan increíble que fue para mí.

Yael Sebastián Angeles Quijano.

ÍNDICE

Símbolos y Abreviaturas	8
Índice de Figuras.....	11
Índice de Tablas	13
INTRODUCCIÓN	14
CAPÍTULO 1 Marco teórico.....	16
1 Antecedentes.....	17
1.1 Polímeros	17
1.2 Monómero	18
1.3 Unidad constitucional repetitiva.....	18
1.4 Clasificación de polímeros	19
1.4.1 Según su origen.....	19
1.4.2 Por su estructura	20
1.4.3 Por su composición química.....	21
1.5 Polimerización	23
1.5.1 Clasificación de los polímeros basada en la estructura del polímero	23
1.5.2 Clasificación de los polímeros basada en su mecanismo de obtención.....	24
1.5.2.1 Polimerización en cadena	24
1.5.2.2 Polimerización en etapas	27
1.6 Polielectrolito.....	28
1.7 Remoción de colorantes textiles.....	29
1.7.1 Colorante.....	30
1.7.2 Clasificación de colorantes	30
1.8 Adsorción de colorantes textiles mediante polielectrolitos.....	32
JUSTIFICACIÓN.....	34

OBJETIVOS	35
Objetivo general	35
Objetivos específicos	35
CAPÍTULO 2 Resultados y Discusión	36
2. Resultados y discusión	37
2.1 Caracterización del monómero 2-alilpiridincarbamato (2-APC)	37
2.2 Caracterización de los polímeros	39
2.3. Porcentaje en gel, estabilidad térmica y punto de carga zero	43
2.4 Aplicación de los polielectrolitos como adsorbentes de colorantes textiles	44
2.4.1 Adsorción estática de colorantes	46
2.4.2 Construcción de isothermas de adsorción	48
CAPÍTULO 3 Metodología Experimental	53
3.1 Desarrollo experimental	54
3.1.1 Materiales	54
3.1.2 Síntesis del monómero 2-alilpiridincarbamato (2-APC)	55
3.1.3 Obtención del homopolímero poli(BMAEP)	56
3.1.4 Obtención del copolímero poli(BMAEP-co-2APC)	56
3.2 Análisis instrumental	57
3.3 Punto de carga cero pH_{pzc}	58
3.4 Colorantes	58
3.5 Construcción de isothermas de adsorción	59
4. Conclusiones	61
ANEXOS	63
REFERENCIAS	64

Símbolos y Abreviaturas

%	Porcentaje
°C	Grados Celsius
a	Cantidad adsorbida
2-APC	2-alilpiridincarbamato
AB74	Índigo carmín
AIBN	2,2'-azobisisbutironitrilo
a_m	Capacidad de la monocapa.
ATR	Reflectancia totalmente atenuada
AY73	Fluoresceína
BB1	Café Bismark
BB9	Azul de metileno
BG4	Verde malaquita
BMAEP	Bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato
BPO	Peróxido de benzoilo
BuLi	Butillitio
BV3	Cristal violeta
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
C_{eq}	Concentración al equilibrio
cm^{-1}	Número de onda
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
dm^3	Decímetro cúbico
DMSO	Dimetilsulfóxido
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DT86	Turquesa sirius

FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
g	Gramo
h	Hora
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K	Kelvin
K_L	Constante de Langmuir
M	Molaridad
mg	Miligramo
MHz	Megahertz
ml	Mililitro
mmol	Milimol
N	Normalidad
nm	Nanómetro
PE	Polietileno
PET	Tereftalato de polietileno
pH	Potencial de hidrógeno
pH_{pzc}	Punto de carga cero
poli(BMAEP)	poli(Bis[2-(metacrililoixi)etil]fosfato)
poli(BMAEP-co-2APC)	poli(Bis[2-(metacrililoixi)etil]fosfato-co-2-alilpiridincarbamato)
ppm	Partes por millón
PS	Poliestireno
R²	Factor de correlación
R_L	Parámetro de equilibrio
RMN-¹H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón

RMN-¹³C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbón
t	Tiempo
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta visible
δ	Desplazamiento químico
μm	Micrómetro

Índice de Figuras

Figura 1. Ejemplos de polímeros sintéticos poliestireno (PS) y tereftalato de polietileno. ...	17
Figura 2. Ejemplos de monómeros.....	18
Figura 3. Ejemplos de unidad constitucional repetitiva del PS y PET.	19
Figura 4. Estructura del monómero cloruro de vinilo y del policloruro de vinilo.	21
Figura 5. Clasificación de los copolímeros.	22
Figura 6. Síntesis de Nylon ₆₋₆ por el mecanismo de policondensación.	23
Figura 7. Síntesis del polietileno por adición.....	24
Figura 8. Polimerización aniónica del estireno.....	25
Figura 9. Polimerización catiónica del isobutileno	26
Figura 10. Colorante anaranjado de metilo.....	30
Figura 11. Espectro de FT-IR del monómero 2-APC.....	37
Figura 12. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz del monómero 2-APC en CDCl ₃	38
Figura 13. Espectro de RMN- ¹³ C a 400 MHz del monómero 2-APC en CDCl ₃	39
Figura14. Espectro de FT-IR del monómero BMAEP y el poli(BMAEP).....	40
Figura 15. Espectros de FT-IR del monómero 2-APC a), del monómero BMAEP b) y del copolímero poli(BMAEP-co-2APC).....	42
Figura 16. Termogramas del poli(BMAEP) y el copolímero poli(BMAEP-co-2APC).....	44
Figura 17. Estructura de colorantes catiónicos.	45
Figura 18. Estructura de colorantes aniónicos.....	45

Figura 19. Porcentajes de adsorción de las soluciones de colorantes textiles con concentración inicial de 300 mg dm^{-3} , con el polielectrolito poli(BMAEP).	47
Figura 20. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm^3 , con el polianfolito poli(BMAEP-co-2APC).	48
Figura 21. Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BG4, BB9 y BV3, b) BB1, c) AB74 y DT86 y d) AY73.	51
Figura 22. Isotermas de Langmuir para el polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:1 para colorantes básicos a) y b) y ácidos c) y d).	52
Figura 23. Esquema de reacción para la obtención del monómero 2-APC.	55
Figura 24. Síntesis del homopolímero poli(BMAEP).	56
Figura 25. Síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2APC).	57

Índice de Tablas

Tabla 1. Comparación de los mecanismos de polimerización.	28
Tabla 2. Parámetros de Langmuir para los polielectrolitos con colorantes ácidos y básicos.....	50
Tabla 3. Reactivos y disolventes utilizados.	54
Tabla 4. Características y curvas de calibración de los colorantes.....	59

INTRODUCCIÓN

La ciencia y teoría de los polímeros se desarrolló desde el siglo XX. Los polímeros son la columna vertebral de cuatro industrias principales en el mundo: plásticos, pinturas, elastómeros y fibras.

La palabra polímero proviene de las palabras griegas: “*poly*” que significa muchos y “*mero*” que significa unidad o parte. Por lo que, un polímero es una molécula que se forma de la unión de muchas moléculas pequeñas (o unidades repetitivas) y que tiene un peso molecular muy elevado. Por este motivo, también se conocen como macromoléculas¹. Las unidades repetitivas que forman la cadena del polímero son moléculas simples de bajo peso molecular, denominadas monómeros. Actualmente, los polímeros tanto sintéticos como naturales están reemplazando aquellos materiales tradicionales, debido a su bajo costo y su fácil adaptación. Principalmente están presentes en materiales modernos como equipos farmacéuticos, dispositivos electrónicos, industria automotriz, textil, electrónica, entre otros².

Con el transcurso de los años, uno de los temas más relevantes en materia de contaminación es el agua generada de desecho proveniente de procesos industriales, los cuales modifican la composición química de los cuerpos de agua, cuando descargan sus aguas residuales sin previo tratamiento³. Cerca del 90% de las aguas residuales descargadas en los distintos cuerpos de agua no tienen un tratamiento previo y aproximadamente dos millones de toneladas de residuos industriales, domésticos y agrícolas son desechados en canales y cuerpos de agua como los ríos⁴. Un claro ejemplo es la industria textil, que genera agua residual con una gran cantidad de contaminantes, entre estos contaminantes están los colorantes y fijadores utilizados en sus procesos de teñido⁵.

A través del tiempo se han desarrollado distintos procesos que ayudan a purificar el agua contaminada por procesos industriales. En este campo, los polímeros se han aplicado en procesos de coagulación/floculación para tratar el agua contaminada⁶. Otro proceso muy utilizado para tratar el agua residual es la adsorción, el cual es un proceso eficiente principalmente para la remoción de colorantes y iones metálicos debido a que es fácil de implementar además de que es económicamente accesible.

Los polielectrolitos, tienen la capacidad de adsorber colorantes textiles debido a su capacidad de intercambiar iones⁷. El intercambio iónico es un procedimiento de separación basado en la transferencia de materia entre un sólido iónico (denominado intercambiador) y un líquido (denominado electrolito). Se pueden transferir uno o más iones del fluido (adsorbato) al sólido (adsorbente) mediante intercambio o desplazamiento de iones con la misma carga.⁸ Cuando el intercambiador iónico tiene grupos aniónicos unidos covalentemente podrá intercambiar cationes. Por el contrario, si el intercambiador iónico tiene cargas positivas en su estructura, intercambiará aniones⁹

Los grupos iónicos ácido sulfónico, ácido carboxílico, aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, entre otros, son algunos de los grupos funcionales que pueden estar unidos covalentemente a una cadena polimérica y generar polielectrolitos con propiedades adsorbentes⁷.

El presente trabajo se enfoca en la adsorción de colorantes textiles encontrados en efluentes residuales generados por la industria textil en México, mediante el uso de polielectrolitos de tipo anfolito, es decir posee grupos ácidos y básicos unidos covalentemente.

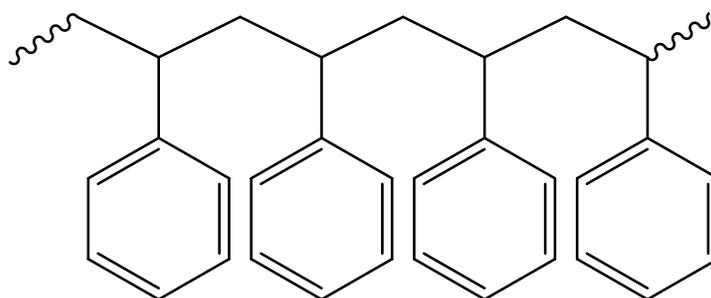
CAPÍTULO 1

Marco teórico

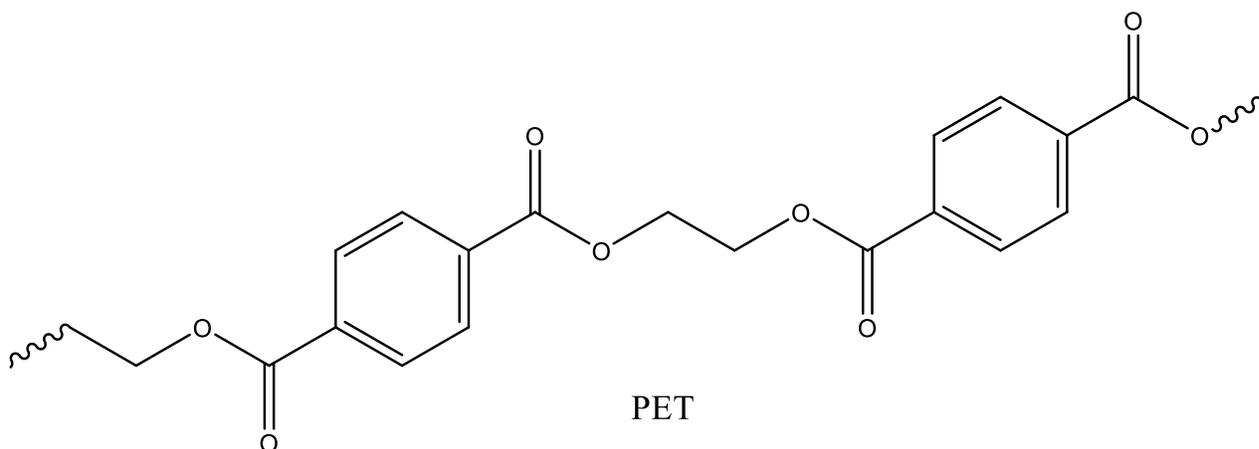
1 Antecedentes

1.1 Polímeros

De acuerdo con la IUPAC, un polímero es aquella macromolécula que tiene peso molecular relativamente alto, cuya estructura está conformada por moléculas de bajo peso molecular que se repiten, denominadas monómeros¹⁰. Los polímeros pueden ser naturales y sintéticos, también orgánicos e inorgánicos. Se pueden encontrar en una gran variedad de productos como plásticos, fibras, espumas, adhesivos entre otros. Además, pueden ser duros, suaves, rígidos o flexibles y sus propiedades pueden controlarse desde la síntesis¹¹.



Poliestireno



PET

Figura 1. Ejemplos de polímeros sintéticos poliestireno (PS) y tereftalato de polietileno.

1.2 Monómero

Se le conoce como aquella especie relativamente pequeña y de bajo peso molecular que puede sufrir la reacción de polimerización, que conforman la unidad monomérica en la macromolécula. Además, se pueden combinar con otras moléculas del mismo monómero o diferente tipo para formar homopolímeros y copolímeros, respectivamente¹⁰. Estos monómeros pueden ser naturales o sintéticos y pueden tener diferentes grupos funcionales como alquenos, diácidos carboxílicos, glicoles, entre otros, Figura 2.

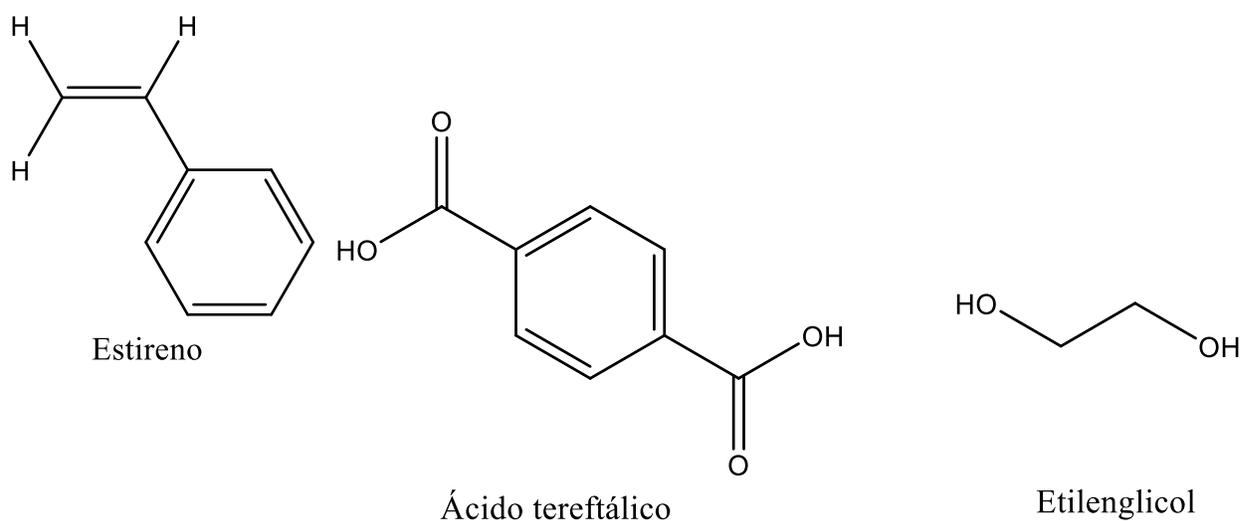


Figura 2. Ejemplos de monómeros.

1.3 Unidad constitucional repetitiva

Es la unidad constitucional más pequeña cuya repetición constituye una macromolécula, una molécula de oligómero regular, un bloque regular, o una cadena regular, Figura 3¹⁰.

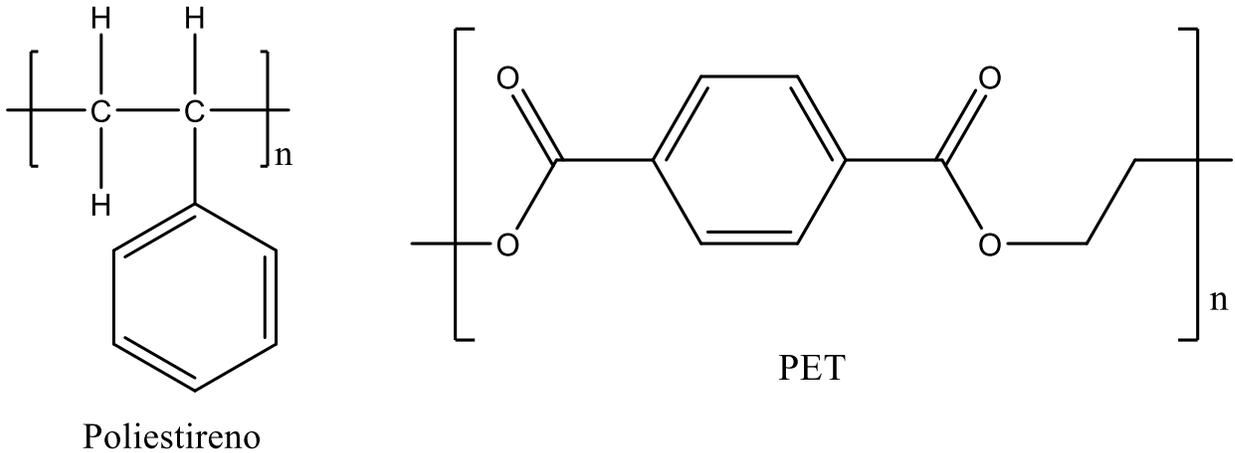


Figura 3. Ejemplos de unidad constitucional repetitiva del PS y PET.

1.4 Clasificación de polímeros

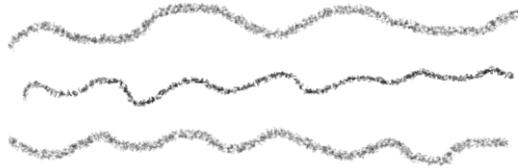
1.4.1 Según su origen

- **Naturales:** Estos tipos de polímeros no son modificados por el hombre, además de que son producidos por organismos vivos de origen vegetal o animal. Por ejemplo: seda, lana, proteínas, entre otros¹².
- **Sintéticos:** Creados enteramente por el hombre, que pueden ser divididos en termoplásticos y termorígidos. Cuando los polímeros termoplásticos se calientan, funden y además son solubles en ciertos disolventes orgánicos, mientras que los termofijos no funden al calentarse ni tampoco solubilizan. Estas propiedades dependen de la estructura presente en cada polímero¹².
- **Semisintético:** Son aquellos provenientes de la naturaleza pero que son sometidos a procesos químicos para mejorar su calidad, es decir, son aquellos que se producen de forma natural y que de igual manera se fabrican sintéticamente. Por ejemplo: rayón, algodón pólvora, caucho vulcanizado.

1.4.2 Por su estructura

Durante la reacción de polimerización, los monómeros forman estructuras con diferentes arquitecturas dependiendo del número de funcionalidades de cada monómero. Las estructuras obtenidas pueden ser lineal, ramificada o entrecruzada¹³.

- **Polímero lineal**: las unidades monoméricas están unidas entre si formando una cadena sencilla, donde, las cadenas son largas y flexibles. Generalmente, estas cadenas poliméricas se pueden unir mediante fuerzas de Van der Waals¹⁴.



- **Polímero ramificado**: esta estructura también se forma por una cadena principal que es lineal que presenta extensiones laterales cortas o largas formadas por el mismo monómero de la cadena principal o por otro mero diferente¹⁵. Tienen propiedades distintas a los polímeros lineales porque presentan una estructura más compleja. Por ejemplo, los polímeros ramificados presentan una mayor resistencia a la deformación¹⁶.



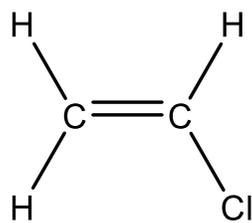
- **Polímero entrecruzado**: Se obtienen a partir de monómeros con más de dos funcionalidades, lo que provoca que las unidades monoméricas generen entrecruzamiento y formen redes tridimensionales¹³. Estos polímeros tienen propiedades diferentes a los lineales y ramificados, ya que cuando las cadenas de polímeros tienen un alto grado de entrecruzamiento pierden su movilidad y se vuelven más frágiles. Otra

propiedad que proporciona el entrecruzamiento es que son mecánicamente más fuertes, resistentes al calor, así como también resistentes al ataque de disolventes¹⁷.

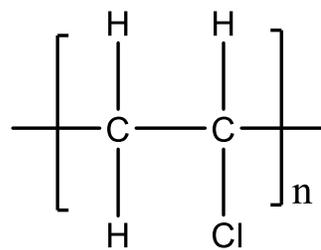


1.4.3 Por su composición química

- **Homopolímero:** Se le conoce así a aquel polímero que en su estructura está presente un solo tipo de unidad repetitiva, es decir, se obtiene de un solo monómero. La estructura del polímero está representada por la unidad repetitiva encerrada entre paréntesis, que contiene “n” que es el número de unidades repetitivas que conforman a la macromolécula Figura 4. Un punto importante sobre los homopolímeros es que para su nomenclatura se coloca el prefijo “poli” y enseguida el nombre del monómero el cual va entre paréntesis siempre y cuando sean más de una palabra¹⁶.



Cloruro de vinilo



Poli(cloruro de vinilo)

Figura 4. Estructura del monómero cloruro de vinilo y del policloruro de vinilo.

- **Copolímero:** Denominados también heteropolímeros, su estructura está constituida por dos o más tipos de monómeros o unidades repetitivas distintas,

unidos mediante enlaces covalentes. Las propiedades de los copolímeros dependen de la composición y la forma en que las unidades son distribuidas en la cadena polimérica¹⁸. Es por eso que, los copolímeros tienen una subdivisión la cual se muestra en la Figura 5:

- **Copolímero al azar:** Estos copolímeros tienen en su estructura dos o más tipos de monómeros, los cuales están distribuidos aleatoriamente por toda la cadena polimérica¹⁹.
- **Copolímero alternado:** La cadena del copolímero es una sucesión rigurosa conformada por dos monómeros los cuales deben estar ordenados alternadamente y en cantidades equimolares²⁰.
- **Copolímero en bloque:** Son macromoléculas en las cuales están presentes la unión de dos o más bloques de monómeros en una cadena lineal, por ende, un bloque es aquella proporción de la macromolécula que abarca varias unidades constitutivas²¹.
- **Copolímero de injerto:** Se origina cuando en la cadena de un homopolímero se superponen cadenas laterales de otro homopolímero. Para preparar estos copolímeros se necesitan reacciones fotoquímicas, mecánicas o radioquímicas para dar origen a centros reactivos en los cuales se fijarán las cadenas laterales del homopolímero²².

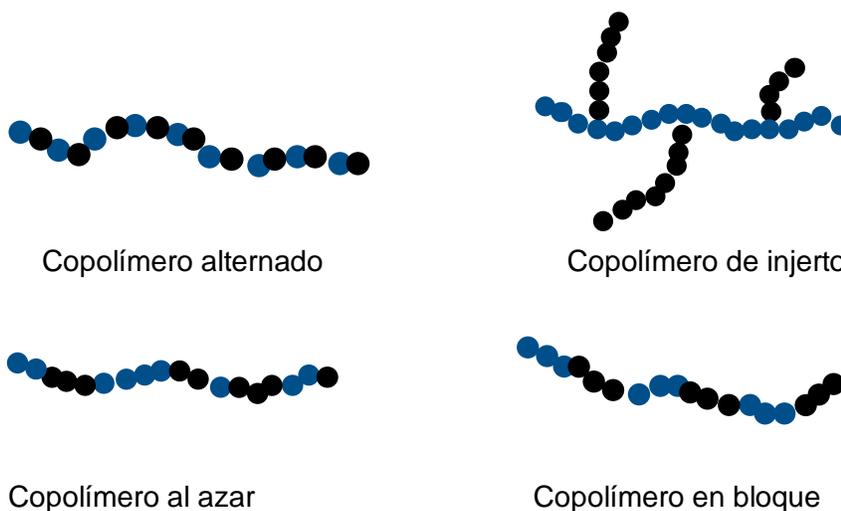


Figura 5. Clasificación de los copolímeros.

1.5 Polimerización

La polimerización es una reacción química entre moléculas de monómeros y que dan como producto polímeros, ya sean lineales, ramificados o entrecruzados¹⁶. En una polimerización pueden estar presentes cientos, miles o millones de moléculas de monómero que se unen en una sola molécula de polímero. Por consecuencia, los pesos moleculares son muy elevados²³.

1.5.1 Clasificación de los polímeros basada en la estructura del polímero

Esta clasificación la originó Carothers, basándose en la comparación de la fórmula molecular de un polímero con la del monómero de inicio.

- **Polimerización por condensación**: Es aquella reacción en la que se forma un polímero con la unidad monomérica con menor cantidad de átomos que los que conforman al monómero precursor. En estas reacciones se eliminan moléculas pequeñas (como H₂O, HCl etc.), también conocidas como subproductos¹⁶. Por ejemplo, en la síntesis de Nylon₆₋₆ a partir del ácido adípico y hexametildiamina genera la poliamida como producto y agua como subproducto Figura 6.

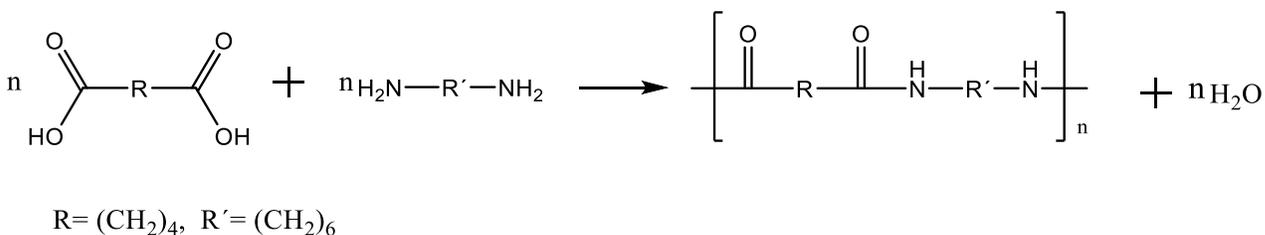


Figura 6. Síntesis de Nylon₆₋₆ por el mecanismo de policondensación.

- **Polimerización por adición**: Estas reacciones forman polímeros con unidades repetitivas que contienen el mismo número de átomos que el monómero de inicio, es decir, no generan subproductos¹⁶. Por ejemplo, la polimerización del etileno a polietileno (PE), Figura 7.

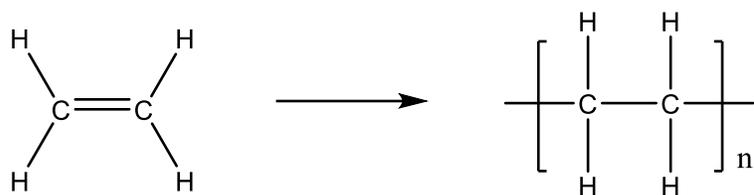


Figura 7. Síntesis del polietileno por adición.

1.5.2 Clasificación de los polímeros basada en su mecanismo de obtención

Esta clasificación es complementaria a la clasificación basada en la estructura del polímero.

1.5.2.1 Polimerización en cadena

Necesitan de una reacción inicial entre un centro reactivo de tipo; radical, anión o catión y el monómero para comenzar el crecimiento de la cadena¹⁶. La propagación de la reacción de polimerización se lleva a cabo por la adición sucesiva del monómero al centro reactivo hasta llegar al punto de obtener un polímero de alto peso molecular²⁴. La polimerización en cadena se puede llevar a cabo con distintos iniciadores.

- A. **Polimerización iónica:** Aniones o cationes atacan los centros reactivos en un monómero generando una especie iónica que propaga la cadena.
 - i. **Polimerización aniónica:** Para llevarla a cabo, se requiere un carbanión que se forma por el ataque de una base fuerte como NaOH, BuLi, KOH sobre el enlace doble del monómero. Los extremos aniónicos de la cadena son estables, por lo que aumentará el tamaño de la cadena al agregarse n moléculas de monómero²⁵ (Figura 8).

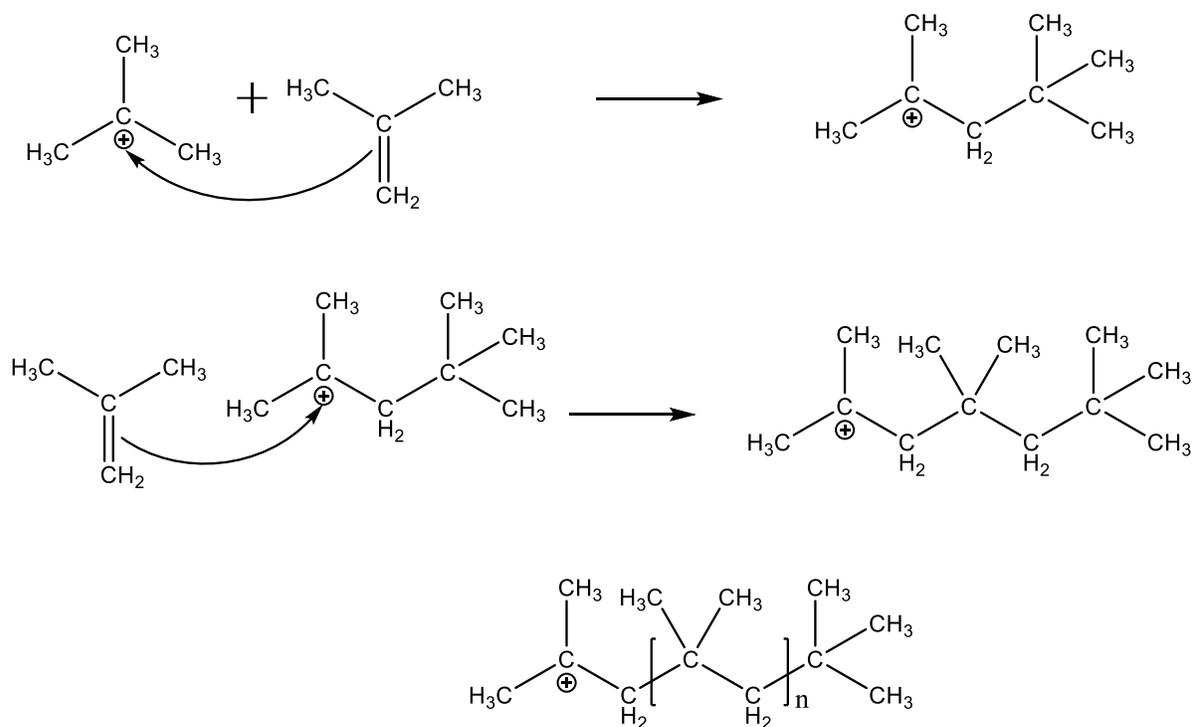
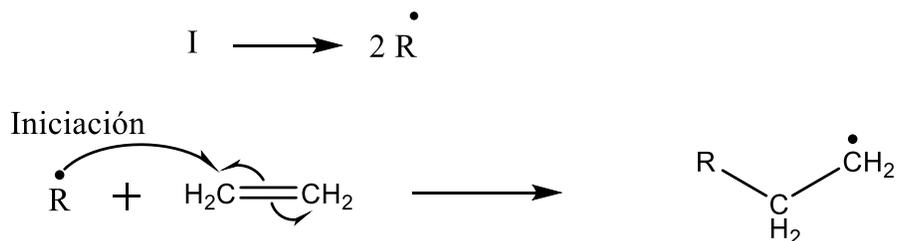


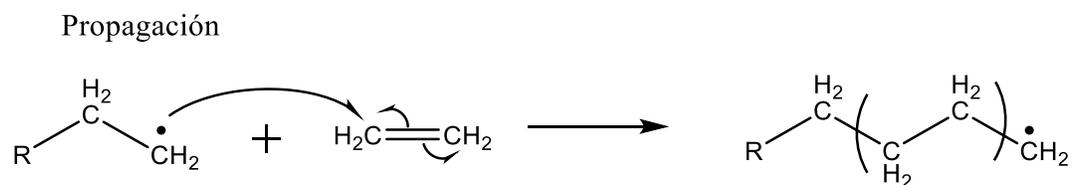
Figura 9. Polimerización catiónica del isobutileno

iii. **Polimerización por radicales libres:** Esta reacción es iniciada por radicales libres. Los átomos que tienen un electrón desapareado, obtenidos de rupturas homolíticas son altamente reactivos. El polímero crece por la adición de monómero al radical libre, el cual se va transfiriendo al extremo de la cadena. Este tipo de polimerización se lleva a cabo en tres etapas²⁵.

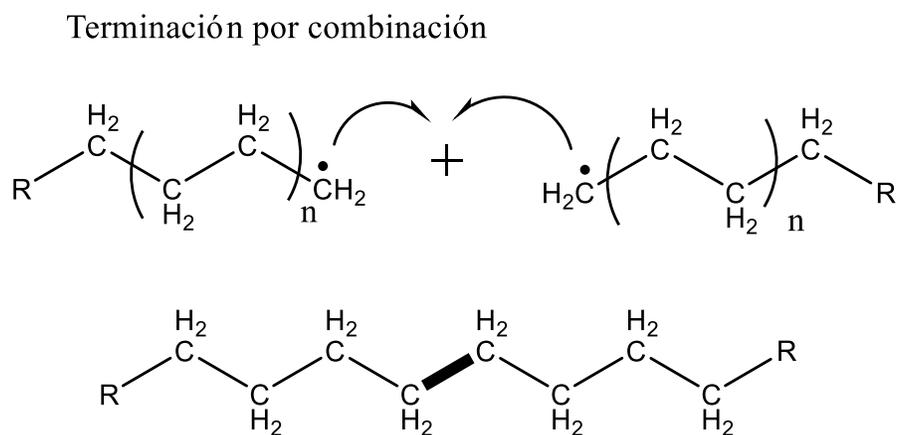
a) **Iniciación:** En esta etapa se forma el centro reactivo de tipo radical libre. Primero, sucede la formación del primer radical libre, que se obtiene de la ruptura homolítica en un iniciador y posteriormente, se adiciona una molécula de monómero al radical libre obteniendo el macro-radical.



- b) Propagación: Es el crecimiento de la cadena polimérica, generada por la rápida adición secuencial de monómero al centro reactivo (macro-radical)¹⁶.



- c) Terminación: La cadena polimérica termina de crecer, se lleva a cabo mediante una reacción bimolecular de cadenas poliméricas en crecimiento, es decir, las cadenas se acoplan para formar una sola cadena polimérica, esta reacción es conocida como combinación¹⁶. Las reacciones de terminación suceden por combinación, dismutación y transferencia de cadena.



1.5.2.2 Polimerización en etapas

Las cadenas del polímero crecen paso a paso mediante reacciones orgánicas convencionales, que suceden entre dos especies moleculares. Este mecanismo involucra la formación de oligómeros, los cuales pueden reaccionar entre sí, hasta formar cadenas poliméricas de alto peso molecular¹⁶. La tabla 1 muestra las principales diferencias entre ambos mecanismos de polimerización.

Tabla 1. Comparación de los mecanismos de polimerización.

Polimerización en cadena	Polimerización en pasos o etapas
El crecimiento se produce mediante la adición de un monómero a la vez al extremo de la cadena en crecimiento.	Dos unidades moleculares diferentes pueden reaccionar (monómeros, dímeros, trímeros, etc.).
La concentración de los monómeros disminuye constantemente durante la polimerización.	El monómero se consume al inicio de la reacción de polimerización.
Las cadenas poliméricas se forman desde el comienzo de la reacción de polimerización y durante todo el proceso.	La longitud de la cadena polimérica aumenta constantemente durante la polimerización.
La longitud de cadena promedio para las especies que han reaccionado permanece aproximadamente constante durante la polimerización (peso molecular).	El peso molecular medio de la reacción (para las especies que han reaccionado) aumenta conforme aumenta el tiempo de la reacción de polimerización.
A medida que aumenta el tiempo de reacción, aumenta el rendimiento del polímero, pero el peso molecular permanece constante.	Se requieren altos "grados" o "tiempo" de reacción para obtener altos pesos moleculares o grandes longitudes de cadena polimérica.
La mezcla de reacción contiene monómero sin reaccionar, polímero y muy poco polímero en crecimiento.	El medio de reacción no contiene monómero, contiene varios tamaños o longitudes de cadena presente en una distribución calculable.

1.6 Polielectrolito

Los polielectrolitos son aquellos polímeros que contienen grupos ionizables, iónicos o ambos enlazados covalentemente. Estos grupos se pueden disociar en disolventes polares generando cargas en las cadenas de polímeros. Los polielectrolitos tienen un comportamiento fisicoquímico diferente que los polímeros no electrolitos, debido al efecto de las cargas electrostáticas²⁷. Los polielectrolitos se denominan polisales debido a que tienen propiedades de los electrolitos y de los polímeros. Por ejemplo, sus soluciones son conductoras de electricidad y además son viscosas.

Los polielectrolitos son muy diversos dependiendo de su origen, pueden ser naturales, sintéticos y semisintéticos. También, se pueden clasificar según el tipo

de carga que tienen: aniónicos con carga negativa, catiónicos con carga positiva o anfólicos con ambos tipos de cargas²⁸. Los polímeros aniónicos están basados en ácidos orgánicos ya sean carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos o arsónicos. Los polímeros catiónicos se basan principalmente en aminas, ya sean primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias. Aunque también pueden contener grupos análogos como las fosfinas capaces de formar cationes fosfonio²⁹.

Las propiedades de los polielectrolitos son únicas entre los polímeros: son solubles en agua, poseen conductividad iónica, establecen fuertes interacciones intramoleculares e intermoleculares, participan en procesos de intercambio iónico y se utilizan para modificar la viscosidad de una solución, para inducir la gelificación, para estabilizar suspensiones coloidales³⁰. Gracias a la propiedad de intercambio iónico, los polielectrolitos tienen aplicación en membranas para ultrafiltración de iones, estabilización de nanoestructura, membranas de conducción protónica, tratamiento de aguas residuales, recuperación de petróleos y adsorción de colorantes textiles. En el presente trabajo se aplicará para la adsorción de colorantes textiles⁷.

1.7 Remoción de colorantes textiles

El agua residual se define como aquella cuyas propiedades tanto físicas, químicas o biológicas se han modificado debido a la presencia de sustancias dañinas para el ser humano y/o ambiente. Como lo pueden ser desechos corporales, de alimento, grasa, papel, productos químicos, detergentes, gérmenes, aceites, colorantes entre otros. Por lo que es necesario que este líquido tenga de un tratamiento previo antes de poder reutilizarla³¹.

La calidad de un agua residual se puede evaluar mediante varios parámetros fisicoquímicos como: sólidos suspendidos, turbidez, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), cantidad de fósforo total, pH, color, olor etc. La industria textil genera grandes volúmenes de agua contaminada con colorantes, los cuales, a pesar de presentarse en bajas concentraciones, son indeseables ya que el color es un indicador de contaminación. Así también, afectan

a la fotosíntesis porque reduce la penetración de la luz generando problemas a la vida marina³².

1.7.1 Colorante

Los colorantes son aquellas sustancias químicas solubles que se utilizan para conferir color a otra sustancia o material. Están formadas por un grupo cromóforo, el cual absorbe ciertas longitudes de onda del espectro visible y reflejan otras que nuestro sentido de la vista percibe como color. Existe una gran variedad de cromóforos. Algunos de los más comunes son: azo, antraquinona, triarilmetano, indigoide, cumarina, etc. También contienen grupos auxocromos, los cuales intensifican el color y aumentan la solubilidad³³ (Figura 9).

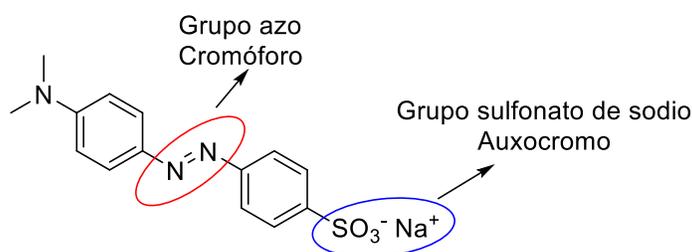


Figura 10. Colorante anaranjado de metilo.

Debido a la estabilidad química y la variedad de colores obtenidos de la síntesis de estos compuestos, son utilizados principalmente como colorantes en la industria textil, cosmética, alimentaria, papelería, entre otras. Lo cual genera un problema grave de contaminación ambiental, por las descargas de aguas contaminadas de colorante que son difíciles de degradar naturalmente³³.

1.7.2 Clasificación de colorantes

Generalmente, para poder clasificarlos se toma en cuenta la técnica de teñido usada para su aplicación, así como la manera de transferirlos y fijarlos, lo cual depende de la estructura química del material a teñir, de los grupos cromóforos, grupos auxocromos y grupos auxiliares. Entre los mecanismos de transferencia y adhesión

se forman puentes de hidrógeno, enlaces iónicos y enlaces covalentes³⁴.

- **Colorantes directos:** Contienen grupos polares (RNH_3^+ , RSO_3^-), son aplicados directamente en la solución y adheridos a las fibras por interacciones electrostáticas. Se conoce como colorantes directos aquellos colorantes aniónicos que presentan afinidad por las fibras celulósicas³⁴.
 1. Colorantes ácidos: Son aniónicos, solubles en agua que contienen grupos ácidos como lo pueden ser: $\text{R-CO}_2\text{H}$ y $\text{R-SO}_3\text{H}$. Por lo que pueden pigmentar fibras como lana, seda, poliamida, generalmente se fija por formación de sales.
 2. Colorantes básicos: Son catiónicos solubles en agua que tienen grupos básicos como: $\text{NH}_2\text{-R}$, NHR_2 , NR_3 . Presentan afinidad por las fibras con grupos ácidos como lana, seda y poliacrilonitrilo. Un caso en particular son las fibras celulósicas que se pueden teñir con colorantes básicos, pero requieren un tratamiento previo de la fibra con una sustancia ácida (como taninos). Por ejemplo, los colorantes básicos para algodón se llaman colorantes al tanino.
 3. Colorantes sustantivos: Presentan sales sódicas, potásicas o de amonio como grupos polares. Se llegan a conocer como colorantes directos debido a su estructura alargada que se adapta a las fibras celulósicas, que son unidas por puentes de hidrógenos (colorantes directos simples). De igual manera son fijadas a fibras proteínicas mediante adsorción, unidas por fuerzas de Van der Waals, (colorantes directos post-tratados)³⁴.
- **Colorantes dispersos:** Poco solubles en agua, aunque solubles en disolventes orgánicos y se usan para teñir fibras sintéticas no polares como el poliéster. Se suministran en una suspensión acuosa con ayuda de agentes dispersantes, la fibra extrae el colorante de la dispersión generando una solución sólida. Este tipo de colorante puede ser de alta, media o baja energía. Donde los de alta energía son resistentes a la sublimación, tienen baja velocidad de difusión en la fibra y necesitan de altas temperaturas para aplicarlos³⁴.

- **Colorantes reactivos:** Contienen un grupo reactivo en su estructura, el cual se une a la fibra por enlaces covalentes originando ésteres o éteres. Por ejemplo, colorantes con halogenuros de alquilo reaccionan con grupos -OH o RNH₂ de la fibra formando éteres o aminas con mayor grado de sustitución³⁴.
- **Colorantes transferidos:** Utilizados en procesos de transferencia de color de un sustrato inerte al tejido, mediante contacto. Generalmente se usan los colorantes dispersos de media y baja energía³⁴.
- **Colorantes azo:** El grupo cromóforo que contiene es -N=N-. Los grupos azo presentes en la molécula pueden ser monoazo, diazo o triazo, brindando distintos colores e intensidad de color. Además, estos colorantes son muy utilizados para la industria textil, ya que, pueden ser básicos, ácidos, dispersos y directos³⁴.

1.8 Adsorción de colorantes textiles mediante polielectrolitos

La industria textil es muy grande a nivel mundial, además, utiliza una gran cantidad de colorantes por lo que son industrias que contaminan grandes volúmenes de agua potable. Los efluentes textiles que son descargados sin un tratamiento adecuado tienen una coloración elevada, valores de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO) muy altos, cierta toxicidad, valores de pH muy ácidos o alcalinos, entre otros aspectos negativos. Los colorantes por su alto peso molecular y su estructura compleja no son biodegradables. Lo cual perpetua sus efectos nocivos sobre la flora y la fauna³⁵.

Los colorantes textiles son un problema, por lo que muchas técnicas han sido evaluadas para el tratamiento de la eliminación del color. Actualmente, se utilizan métodos de tratamiento fisicoquímicos, catalíticos y biológicos. Las más utilizadas en la industria textil son: coagulación-floculación, filtración de membranas, tratamiento con ozono y adsorción. Esta última, utiliza materiales orgánicos o inorgánicos siendo uno de los más comunes el carbón activado. Los carbones activados se utilizan como adsorbentes para purificar efluentes residuales textiles debido a su bajo costo y eficiente remoción de colorantes. Sin embargo, al utilizar

carbón activado se presentan algunas desventajas, como la lenta cinética de adsorción y la baja capacidad de adsorber adsorbatos voluminosos³⁶.

Los materiales poliméricos empiezan a tener una gran relevancia como adsorbentes, remplazando al carbón activado en la eliminación de colorantes específicos. Los grupos iónicos presentes en los polielectrolitos generan un campo electrostático que atrae a moléculas de colorante con carga opuesta. Varios estudios han reportado que los polielectrolitos tienen capacidades superiores de adsorción que los adsorbentes convencionales. Además, estas especies químicas se pueden regenerar fácilmente sin perder sus propiedades de adsorción. Por lo anterior, se considera a los polielectrolitos como alternativas viables para reemplazar al carbón activado como material adsorbente de colorantes textiles³⁷.

JUSTIFICACIÓN

Los materiales poliméricos son muy versátiles y encuentran aplicaciones muy comunes como prendas de vestir y calzado hasta aplicaciones sofisticadas como en membranas, resinas de intercambio iónico, semiconductores, entre otras. Los polielectrolitos, son un tipo especial de polímeros que por sus características estructurales pueden aplicarse en el proceso de adsorción de compuestos orgánicos o iones metálicos, que contaminan grandes volúmenes de agua. Una de las industrias que ocupa grandes volúmenes de agua y por lo tanto genera también grandes volúmenes de agua contaminada es la industria textil. El agua residual de la industria textil tiene mayoritariamente colorantes que por su coloración inhiben el paso de la luz afectando los ecosistemas acuáticos. Existen procesos eficientes para la eliminación de colorantes textiles, resaltando el de adsorción con carbones activados. Actualmente, se estudia la adsorción de colorantes con nuevos polielectrolitos, los cuales han mostrado ser una buena alternativa. Es por ello que el diseño y síntesis de polielectrolitos es una línea de investigación activa en la ciencia de los polímeros.

En este trabajo se reporta el diseño y síntesis de un nuevo polianfolito entrecruzado con grupos iónicos ácidos (fosfónico) y básicos (piridínicos), con la finalidad de utilizarlos en la adsorción de colorantes textiles ácidos y básicos. Este nuevo material polimérico adsorbente es una alternativa en el tratamiento y la remediación de las aguas residuales generadas por la industria textil.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar un polianfolito y comparar su desempeño con un polianión en la remoción de colorantes textiles a través del proceso de adsorción.

Objetivos específicos

- Sintetizar el monómero básico 2-alilpiridincarbamato y caracterizarlo por las técnicas RMN y FTIR.
- Sintetizar el polianfolito y el polianión mediante reacciones de copolimerización y homopolimerización utilizando los monómeros 2-alilpiridincarbamato y bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato.
- Caracterizar los polímeros por FTIR, TGA y punto de carga cero.
- Aplicar los polímeros en la remoción de colorantes textiles en soluciones acuosas.

CAPÍTULO 2

Resultados y Discusión

2. Resultados y discusión

2.1 Caracterización del monómero 2-alilpiridincarbamato (2-APC)

La síntesis del monómero 2-APC se realizó mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre el 2-aminopiridina y el cloroformiato de alilo, el 2-APC se obtuvo como un sólido cristalino de color blanco al cuál se le realizaron distintas pruebas para complementar su caracterización. La temperatura de fusión del monómero 2-APC medido por la técnica del capilar abierto es de 51 °C. El monómero es soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, THF, acetato de etilo y DMSO e insoluble en agua.

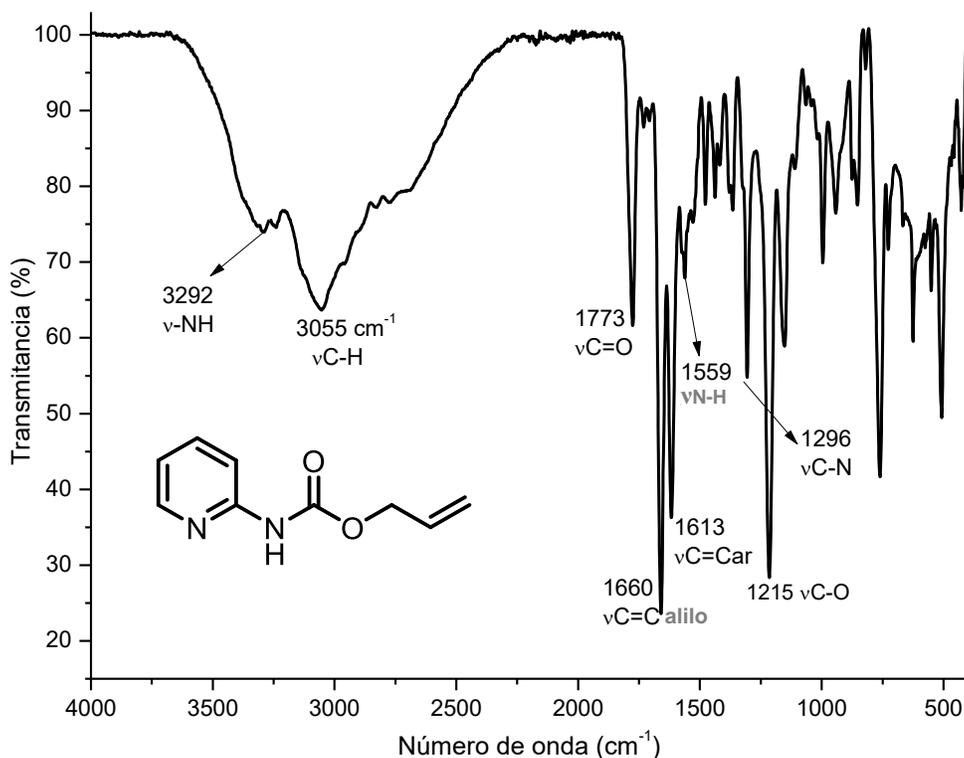


Figura 11. Espectro de FT-IR del monómero 2-APC.

Las bandas de absorción en el espectro de FT-IR que dan evidencia de la obtención del monómero son aquellas relacionadas con el grupo carbamato (Figura 10). Estas se observan en 1773, 1559 y 1296 cm⁻¹ y corresponden a las vibraciones vC=O, vN-H y vC-N del grupo carbamato, respectivamente. Otra evidencia de la obtención del monómero 2-APC es la banda de absorción debida a la vibración vC=C del grupo alilo en 1660 cm⁻¹. Finalmente, en 1613 cm⁻¹ se observa una banda

de absorción debida a las vibraciones $\nu_{C=C}$ del anillo aromático.

La estructura molecular del monómero 2-APC se elucidó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- 1H). En el espectro mostrado en la Figura 11 se pueden identificar nueve señales que corresponden a los diferentes tipos de protones del monómero. Las señales que dan evidencia de la obtención del monómero son las que corresponden al grupo alilcarbamato. En 9.73 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y se asignó al protón H7. Las señales observadas entre 5.99 y 4.70 ppm, fueron asignadas a los protones H9, H10, H11' y H11. En el rango de 8.37 a 7.00 ppm se observan 4 señales correspondientes al anillo piridínico.

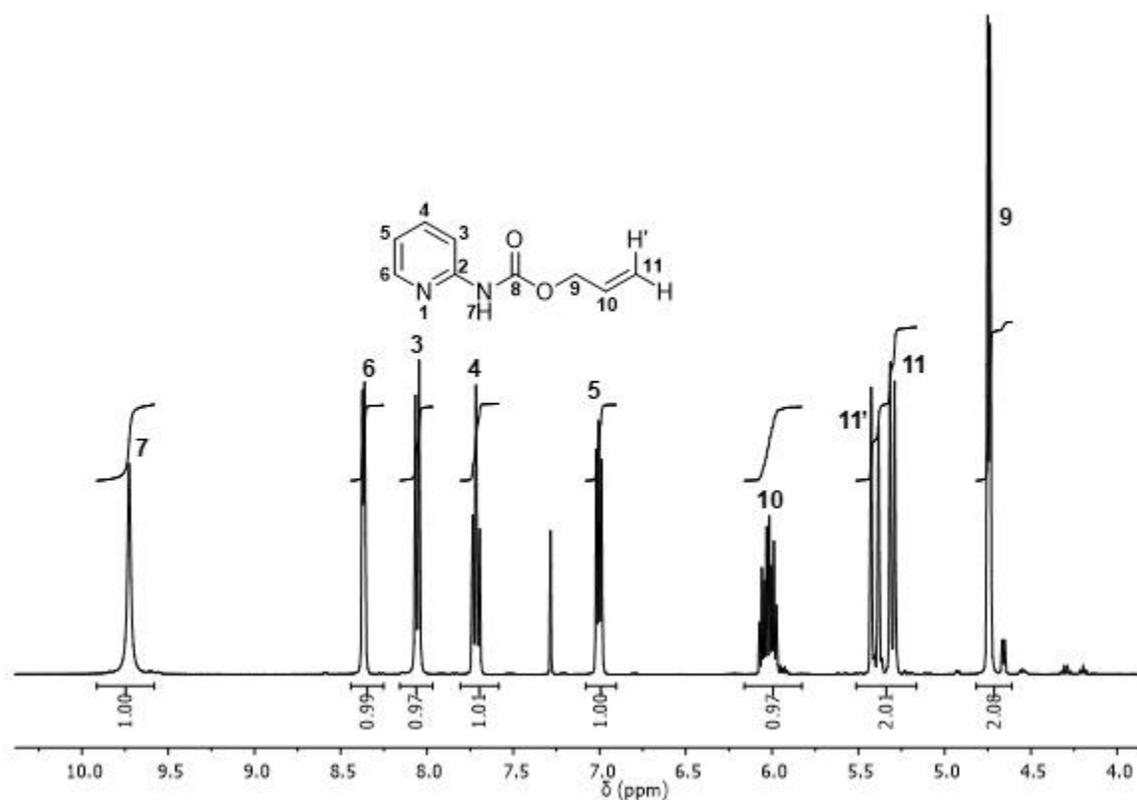


Figura 12. Espectro de RMN- 1H a 400 MHz del monómero 2-APC en $CDCl_3$.

En la Figura 12 se muestra el espectro de RMN- ^{13}C del monómero 2-APC. En él se pueden observar 9 señales que corresponden a los diferentes tipos de carbono presentes en la estructura. Las principales evidencias de la obtención del monómero son las señales que se encuentran en 65.8, 132.4 y 118.5 ppm y que se

atribuyen a los carbonos C9, C10 y C11 del grupo alilo. La señal que se observa en 153.3 ppm se asignó al carbono C8 del grupo carbonilo y la señal en 152.3 ppm al carbono C2 del anillo aromático. Finalmente, las señales observadas en 147.6, 118.4, 138.5, 112.5 ppm se atribuyeron a los carbonos del anillo aromático C6, C5, C4, y C3. Para la asignación inequívoca de los átomos de carbono se realizó la espectroscopía en dos dimensiones (Anexo 1).

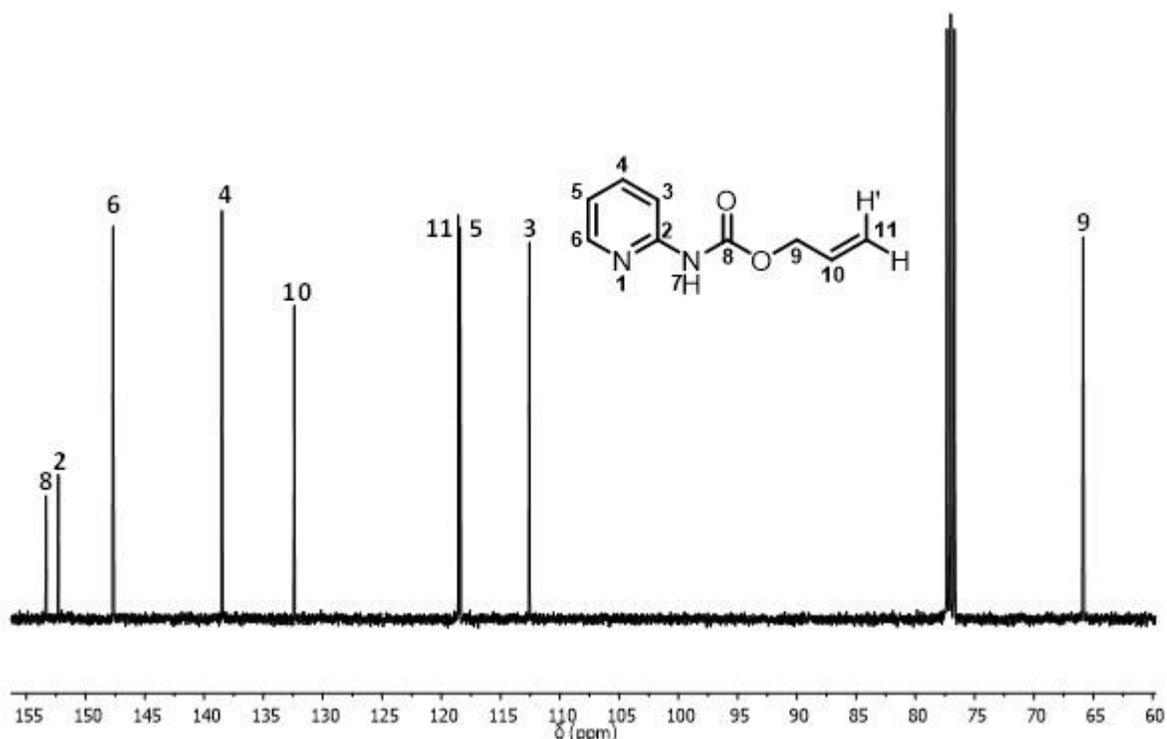


Figura 13. Espectro de RMN-¹³C a 400 MHz del monómero 2-APC en CDCl₃.

2.2 Caracterización de los polímeros

La síntesis del homopolímero poli(BMAEP) se realizó mediante una polimerización vía radicales libres haciéndose reaccionar 500 mg del monómero comercial BMAEP en presencia del iniciador AIBN (1 % en peso) obteniendo un sólido color blanco. Mientras que la síntesis del copolímero poli(BMAEP-co-2APC) se llevó a cabo mediante una polimerización en masa entre el monómero líquido BMAEP y el monómero sintetizado 2-APC con una proporción 2:1 respectivamente y con la presencia del iniciador BPO (2% en peso), obteniéndose un sólido muy rígido.

La Figura 13 muestra los espectros de FT-IR del polielectrolito poli(BMAEP) y de su monómero BMAEP. La reacción de polimerización vía radicales libres del monómero implicó la ruptura homolítica del enlace doble carbono-carbono, pasando de un alqueno a un alcano. Por lo tanto, una evidencia de la obtención del polielectrolito poli(BMAEP) es la ausencia de la banda de absorción debida a la vibración $\nu\text{C}=\text{C}$ del grupo metacrilato en 1630 cm^{-1} . Finalmente, se observaron tres bandas que provienen de la unidad monomérica. La vibración de elongación del enlace $\text{C}=\text{O}$ (del grupo carbonilo) se encuentra en 1714 cm^{-1} , la banda correspondiente a la vibración $\nu\text{P}-\text{O}$ en 981 cm^{-1} y la banda en 1163 cm^{-1} fue atribuida a la vibración $\nu\text{P}=\text{O}$.

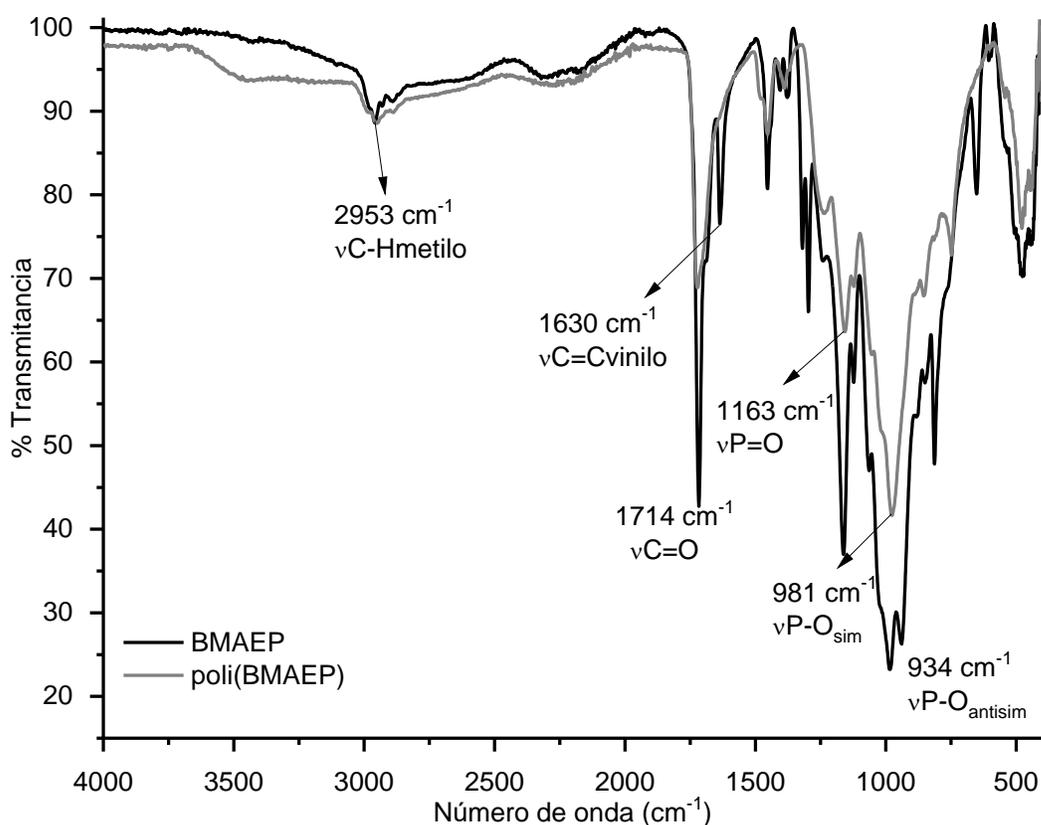


Figura14. Espectro de FT-IR del monómero BMAEP y el poli(BMAEP).

Una evidencia de la obtención de los polielectrolitos es el cambio de estado físico cuando los monómeros son líquidos a temperatura ambiente. También lo es el aumento de la temperatura de fusión y la pérdida de solubilidad. El monómero BMAEP es un líquido incoloro y el monómero 2-APC es un sólido blanco. Al copolimerizar forman sólidos amarillos insolubles e infusibles. Dichos cambios son una primera evidencia de la formación de la red polimérica esperada.

El espectro FT-IR del copolímero poli(BMAEP-co-2APC) se muestra en la Figura 14c. La falta de bandas de absorción debidas a las vibraciones $\nu\text{C}=\text{C}$ dan evidencia de la ruptura de enlaces dobles y la obtención de enlaces simples como se explicó anteriormente y, por lo tanto, son evidencia de la copolimerización de los monómeros. Además, el espectro muestra bandas de absorción de cada uno de los monómeros que forman parte del copolímero. Las bandas debidas al monómero BMAEP se observan en 1163 ($\nu\text{P}=\text{O}$) y 1250 (vibración colectiva del grupo PO_4^-) cm^{-1} . Las bandas atribuidas al monómero 2-APC se observaron en 1660 y 3055 cm^{-1} y corresponden a las vibraciones $\nu\text{C}=\text{C}$ y $\nu\text{C}-\text{H}$ del anillo piridínico, respectivamente. Finalmente, la vibración del grupo hidroxilo $\nu\text{O}-\text{H}$ se encuentra en 2960 cm^{-1} y para la vibración de la amina secundaria $\nu\text{N}-\text{H}$ se encuentra en 3292 cm^{-1} .

En la figura 14a y 14b se muestran los espectros de FT-IR de los dos monómeros, y del copolímero Figura 14c. En los tres espectros se observan las bandas de absorción de 1714 a 1773 cm^{-1} que corresponden a la vibración $\nu\text{C}=\text{O}$. Lográndose comparar cuales son las bandas de absorción del monómero y comonómero que están presentes en el diagrama del copolímero, confirmando así la ausencia de bandas de absorción del doble enlace terminal, confirmando que se llevó adecuadamente la reacción de polimerización.

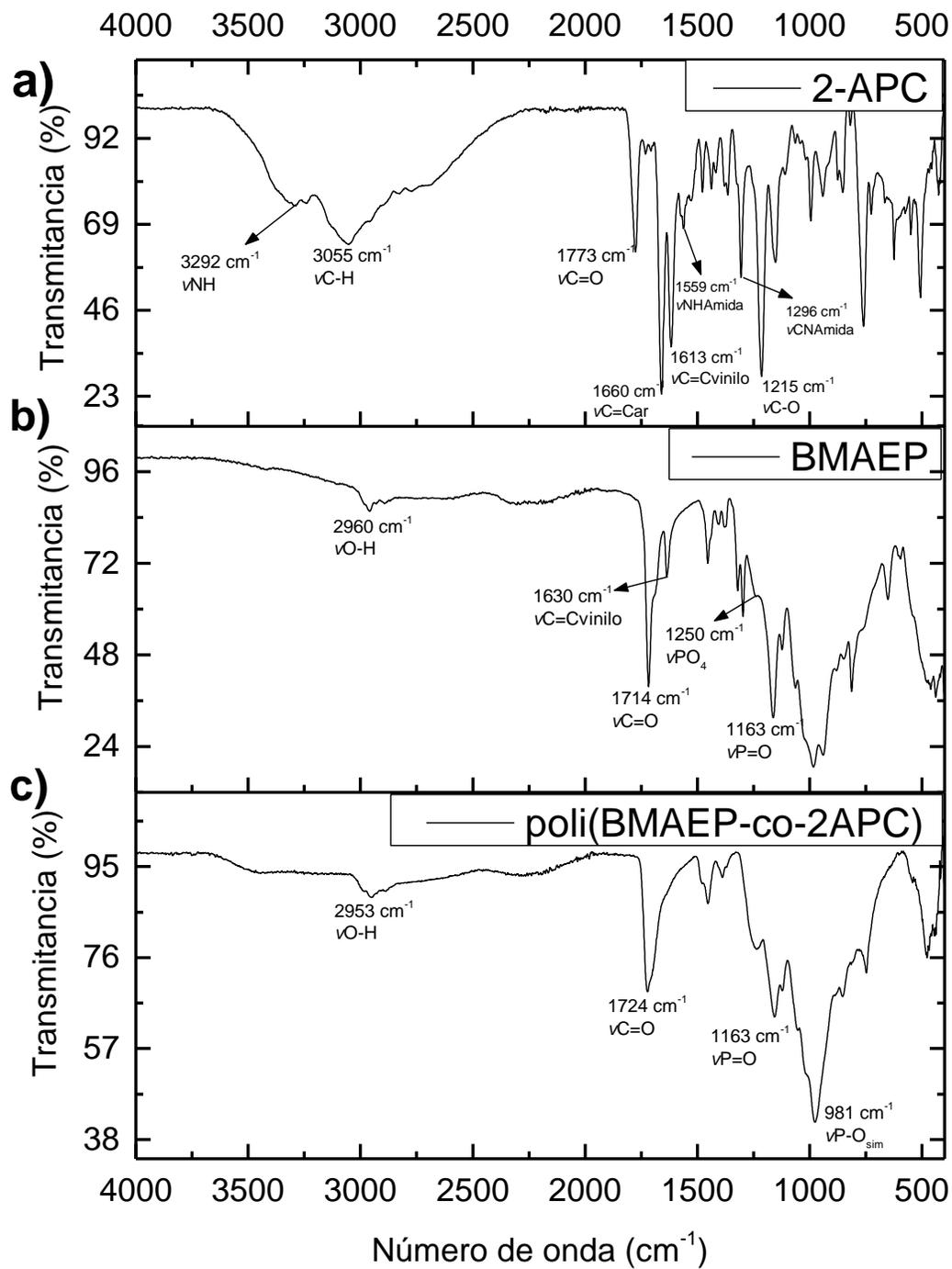


Figura 15. Espectros de FT-IR del monómero 2-APC a), del monómero BMAEP b) y del copolímero poli(BMAEP-co-2APC).

2.3. Porcentaje en gel, estabilidad térmica y punto de carga zero

Los monómeros con dos dobles enlaces carbono-carbono generan cuatro funcionalidades durante la reacción de polimerización. Por lo tanto, se obtienen polímeros entrecruzados que son insolubles en disolventes orgánicos y en soluciones de ácido o base concentradas. Por lo tanto, una evidencia del entrecruzamiento entre el monómero BMAEP con el monómero 2-APC es el porcentaje en gel de la reacción de copolimerización.

El porcentaje en gel del homopolímero poli(BMAEP) fue de 99.1%, indicando que es altamente reactivo y puede reaccionar consigo mismo formando polímeros con un alto grado de reticulación. El porcentaje en gel del copolímero poli(BMAEP-co-2APC) fue de 91.0%. Esta reportado que los monómeros alílicos monofuncionales son muy poco reactivos, al grado que son incapaces de homopolimerizar o bien polimerizan en condiciones de reacción muy drásticas formando cadenas con un grado de polimerización bajo. Por lo anterior, el monómero 2-APC debe ser menos reactivo que el BMAEP lo cual disminuye ligeramente el porcentaje en gel, así como el entrecruzamiento del polímero.

La estabilidad térmica de los polielectrolitos se analizó mediante TGA y los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 15. El poli(BMAEP) es estable térmicamente hasta los 250 °C y a los 295 °C ocurre una pérdida de masa que corresponde al 33% en peso, la cual se atribuye a la pérdida de los grupos fosfato. A partir de los 450 °C se lleva a cabo la ruptura aleatoria de la cadena polimérica dejando una masa residual de cenizas equivalente al 36% de la masa inicial. Al copolimerizar el BMAEP con 2-APC la estabilidad térmica del copolímero disminuye respecto al homopolímero. A partir de los 150 °C se observa una pérdida de masa continua hasta obtener un 37% de cenizas. La disminución de la estabilidad térmica se atribuye a la disminución del entrecruzamiento del polímero lo cual confirma y coincide con el porcentaje en gel discutido previamente del 91 % que es 8 % menor con respecto al poli(BMAEP). Esta reportado que los monómeros con un solo doble enlace C=C forman polímeros lineales; sin embargo, pueden ser entrecruzados utilizando agentes entrecruzantes u obteniendo copolímeros con monómeros con

dos o más dobles enlaces²³.

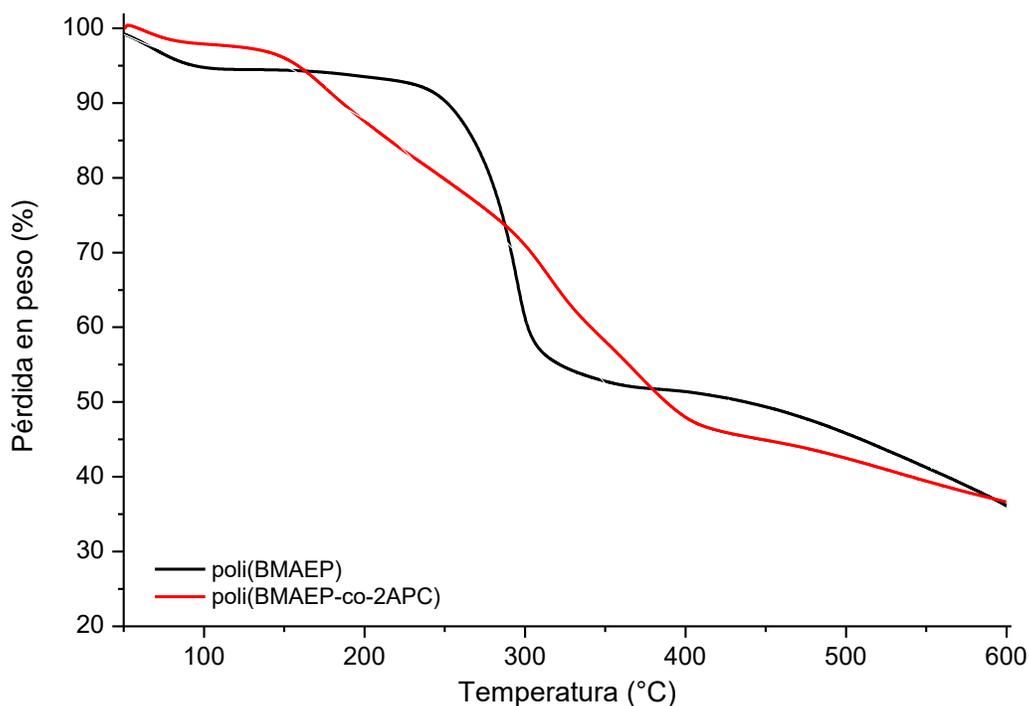


Figura 16. Termogramas del poli(BMAEP) y el copolímero poli(BMAEP-co-2APC).

Por último, se determinó el punto de carga cero pH_{pzc} para cada uno de los polímeros obteniendo valores de 2.09 y 4.58 para el homopolímero y el copolímero, respectivamente. Ambos materiales tienen una superficie con carácter ácido conferido por el monómero BMAEP. Sin embargo, en el copolímero el carácter ácido disminuye debido a la neutralización intramolecular que produce el introducir el monómero 2-APC en la red polimérica.

2.4 Aplicación de los polielectrolitos como adsorbentes de colorantes textiles

El desempeño de los polielectrolitos en la remoción de colorantes textiles se evaluó a través de dos parámetros: porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción (obtenida mediante la construcción de isothermas de adsorción). Los colorantes seleccionados para estos experimentos fueron de carácter ácido y básico. Las estructuras de los colorantes empleados se muestran en las Figura 16 y 17.

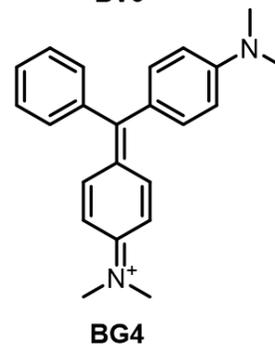
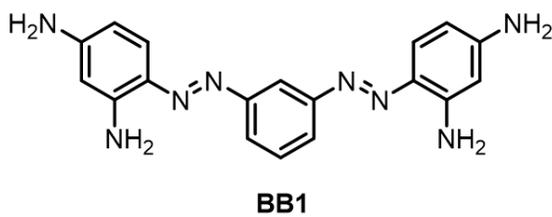
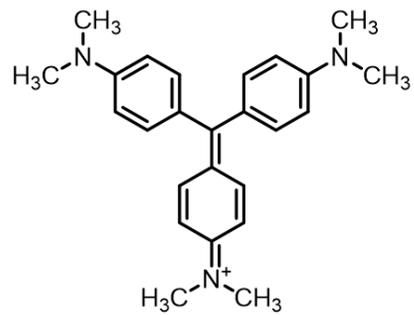
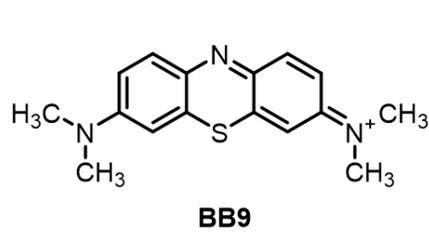


Figura 17. Estructura de colorantes catiónicos.

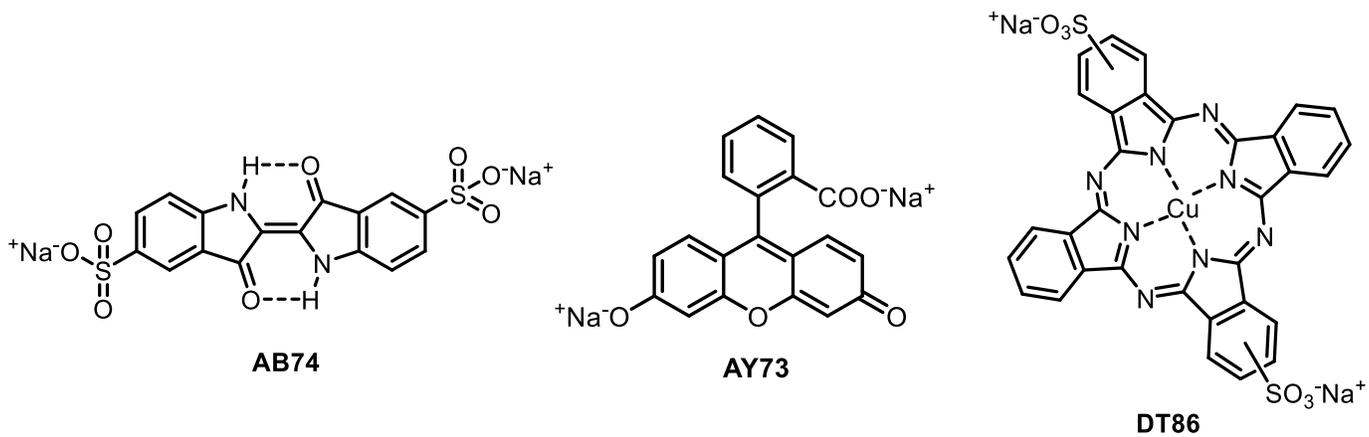


Figura 18. Estructura de colorantes aniónicos.

2.4.1 Adsorción estática de colorantes

La Figura 18 muestra los porcentajes de remoción obtenidos con el polielectrolito poli(BMAEP) en soluciones acuosas con concentración inicial de colorante de 300 ppm. En la gráfica se puede observar que el poli(BMAEP) presenta buenas capacidades adsorptivas de colorantes de tipo básico debido a la presencia de los grupos ácido fosfónico, los cuales permiten la interacción con colorantes de tipo catiónico mediante interacciones electrostáticas y de intercambio iónico, alcanzando porcentajes de remoción cercanos al 100%. También, se obtuvo un porcentaje de remoción cercano al 100% para el colorante aniónico AY73, a pesar de que en su estructura tiene el grupo ácido carboxílico (ácido débil). Esto se puede atribuir a las interacciones dipolo-dipolo, tipo puente de hidrógeno donde participan los grupos ácido carboxílico. Por el contrario, los colorantes DT86 y AB74 contienen grupos ácido sulfónico que se disocian por completo en cualquier valor de pH adquiriendo carga negativa. Estas moléculas ionizadas generan una fuerte repulsión con los grupos ácido fosfónico del adsorbente poli(BMAEP). La naturaleza fuertemente aniónica de estos colorantes no favorece el establecimiento de otra clase de fuerzas atractivas que produzcan la adsorción.

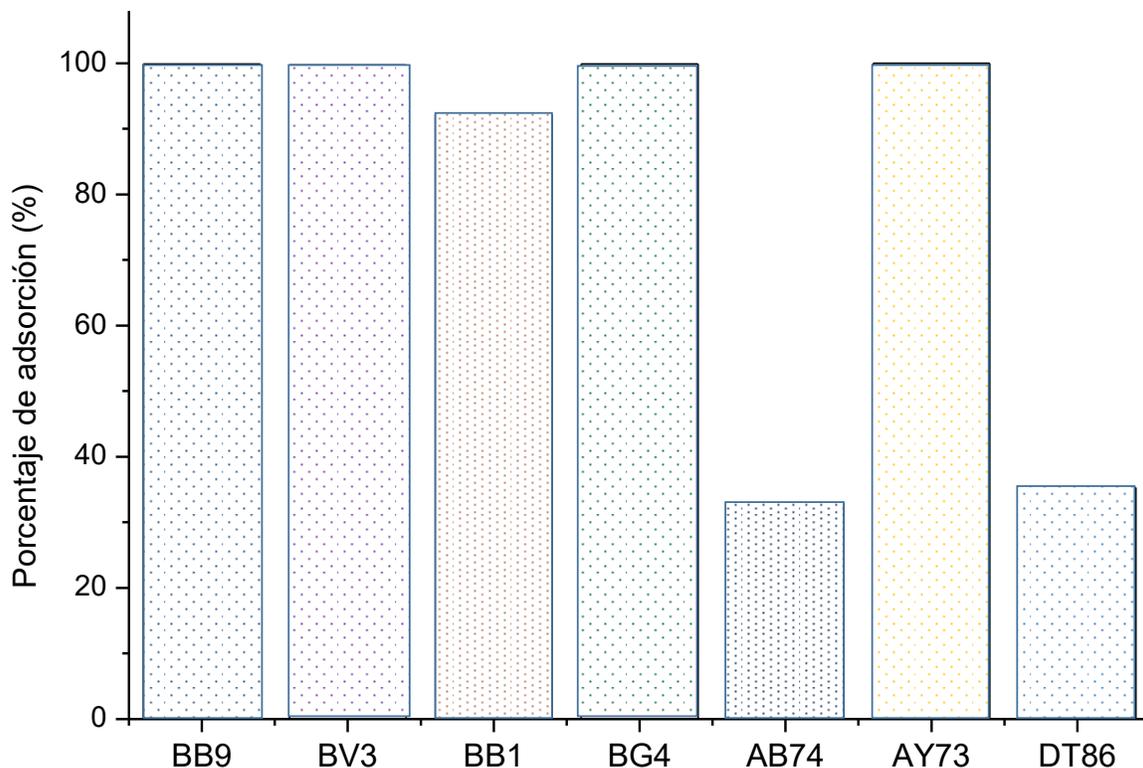


Figura 19. Porcentajes de adsorción de las soluciones de colorantes textiles con concentración inicial de 300 mg dm^{-3} , con el polielectrolito poli(BMAEP).

Los porcentajes de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:1 con las soluciones acuosas de 300 ppm de colorante se observan en la Figura 19. En la gráfica se puede observar que el polianfolito presenta mejor desempeño que el homopolímero antes analizado. Los porcentajes de remoción fueron cercanos al 100% para todos los colorantes excepto el DT86. El valor de su punto de carga cero ($\text{pH}_{\text{pzc}}=4.58$) mantiene las interacciones atractivas entre la superficie del copolímero y las moléculas de colorantes catiónicos y al mismo tiempo disminuye la repulsión hacia los colorantes aniónicos.

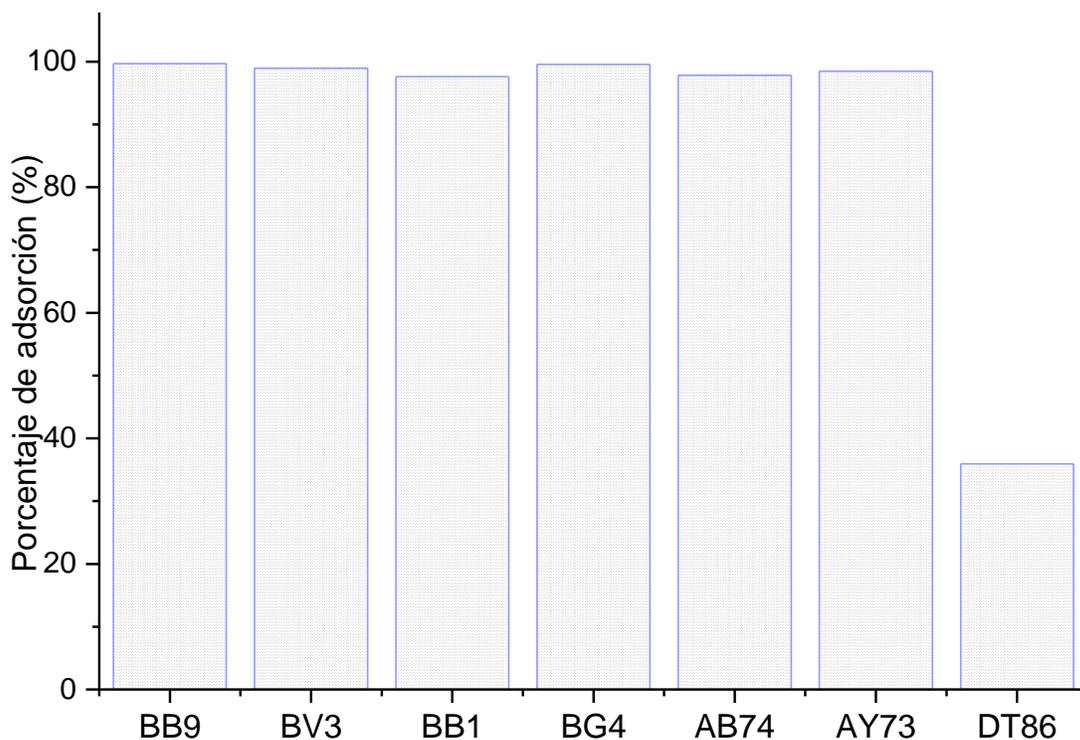


Figura 20. Porcentajes de adsorción de soluciones ideales de colorantes con concentración inicial de 300 mg/dm^3 , con el polianfolito poli(BMAEP-co-2APC).

2.4.2 Construcción de isotermas de adsorción

Los valores obtenidos de a_m , K_L y R^2 de las isotermas de cada uno de los polielectrolitos con cada colorante se presentan en la Tabla 2. Los valores de R^2 mayores a 0.9900 indican que los datos experimentales se ajustan al modelo de Langmuir.

En la evaluación de las capacidades adsorptivas del polielectrolito ácido, se observó que los colorantes básicos son removidos en una cantidad mayor a 300 mg g^{-1} llegando hasta 435 mg g^{-1} . Esto se atribuye a las interacciones electrostáticas que presentan los colorantes con el material adsorbente que contiene grupos ácido fosfónico. Este material no tiene capacidad adsorptiva elevada para los colorantes aniónicos. Sin embargo, el uso del polielectrolito poli(BMAEP) es útil en la remoción del colorante AY73 presentando un valor de a_m de 400 mg g^{-1} . Esta excepción se atribuye a la formación de interacciones electrostáticas como se mencionó

anteriormente en la absorción estática.

La constante de Langmuir está relacionada con la energía de adsorción. Se observa que la constante es mayor para el sistema poli(BMAEP)-BV3 presentando valores de $0.714 \text{ dm}^3/\text{mg}$, seguido de los valores del sistema poli(BMAEP)-BG4 de acuerdo a la Tabla 2, mostrando la alta afinidad del polielectrolito hacia los colorantes de tipo básico. Se observa que los colorantes ácidos AB74 y DT86 presentan menor capacidad de la monocapa y menor energía de adsorción, esto se atribuye principalmente a su fuerte carácter ácido. Se observa también que el mecanismo de adsorción no se ajusta al modelo de Langmuir ya que los valores de R^2 son inferiores a 0.5.

En la Tabla 2 también se observan los valores de a_m , K_L y R^2 obtenidos para las isothermas del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC). Los valores de R^2 mayores a 0.9900 indican que las isothermas se ajustan al modelo de Langmuir. El colorante DT86 presenta un valor de R^2 de 0.7549, sin embargo, tiene un alto valor de $a_m = 400 \text{ mg g}^{-1}$, esto indica que las interacciones electrostáticas se llevan a cabo en el grupo de amina secundaria que conforman su estructura, así como en los grupos sulfonato. El polielectrolito presenta buenas capacidades adsorptivas para los colorantes de tipo catiónico. De acuerdo a el valor de R_L , los procesos de adsorción son favorables.

Tabla 2. Parámetros de Langmuir para los polielectrolitos con colorantes ácidos y básicos.

Adsorbente	Colorante	a_m (mg·g⁻¹)	K_L (dm³/mg)	R^2	R_L
<i>poli(BMAEP)</i>	BB9	384.6	0.230	0.9904	0.021
	BV3	400.0	0.714	0.9976	0.006
	BB1	435.0	0.007	0.9905	0.416
	BG4	333.0	0.612	0.9932	0.008
	AB74	35.0	0.005	-	0.091
	AY73	400.0	0.049	0.9785	0.010
	DT86	2.72	0.147	-	0.003
<i>poli(BMAEP-co-2APC)</i>	BB9	238.09	0.139	0.9905	0.003
	BV3	125.00	0.120	0.9927	0.004
	BB1	138.89	0.068	0.9931	0.007
	BG4	163.93	0.284	0.9971	0.001
	AB74	227.73	0.102	0.9976	0.005
	AY73	294.18	0.202	0.9845	0.002
	DT86	400.00	0.010	0.7549	0.047

En las pruebas de adsorción estática, se observó que el polímero poli(BMAEP) alcanza una mayor capacidad de la monocapa para la adsorción del colorante BB1 (400 mg·g⁻¹), el valor de la constante de Langmuir es mayor para todos los colorantes básicos, lo cual indica que la adsorción es selectiva debido a su carácter catiónico.

La Figura 20 muestra las isotermas de adsorción, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. Los colorantes de tipo básico y el AY73 (Figura 20a, 20b y 20d) son adsorbidos en cantidades mayores a $250 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Los colorantes AB74 y DT86 (Figura 20c) son adsorbidos en un rango de 2 hasta $35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ esto debido al carácter ácido del polielectrolito.

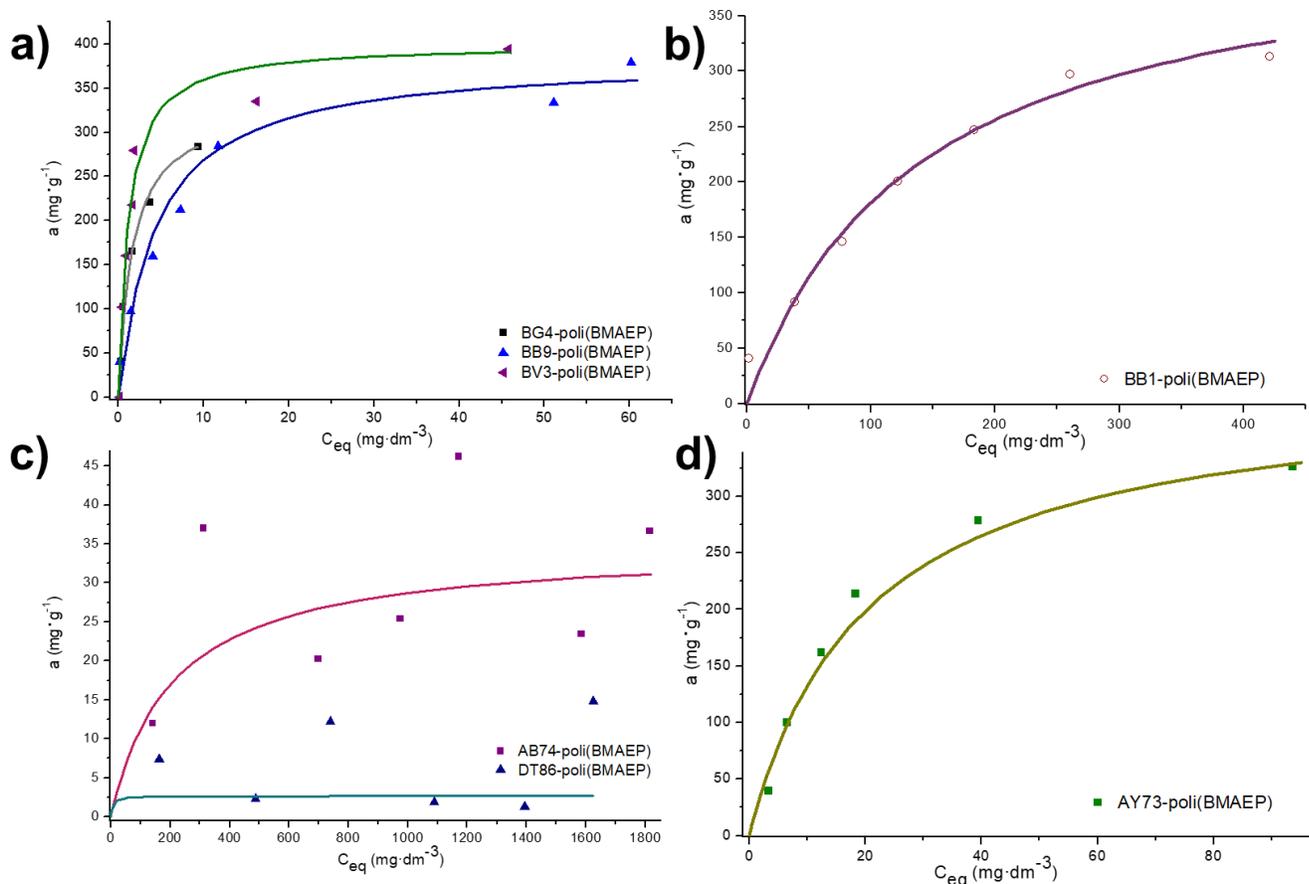


Figura 21. Isotermas de Langmuir para la adsorción de a) BG4, BB9 y BV3, b) BB1, c) AB74 y DT86 y d) AY73.

La Figura 21 muestra las isotermas de adsorción del polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC), donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas el comportamiento de acuerdo a la ecuación de Langmuir. En ambos casos los colorantes son adsorbidos en cantidades mayores a $120 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ hasta $238 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para el caso de los colorantes básicos y superior a $225 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en el caso de los colorantes ácidos. Los valores del parámetro de equilibrio (R_L) obtenidos para todos los colorantes oscilan entre 0.001 y 0.416, indicando que el proceso de

adsorción de colorantes ácidos y básicos es energéticamente favorable.

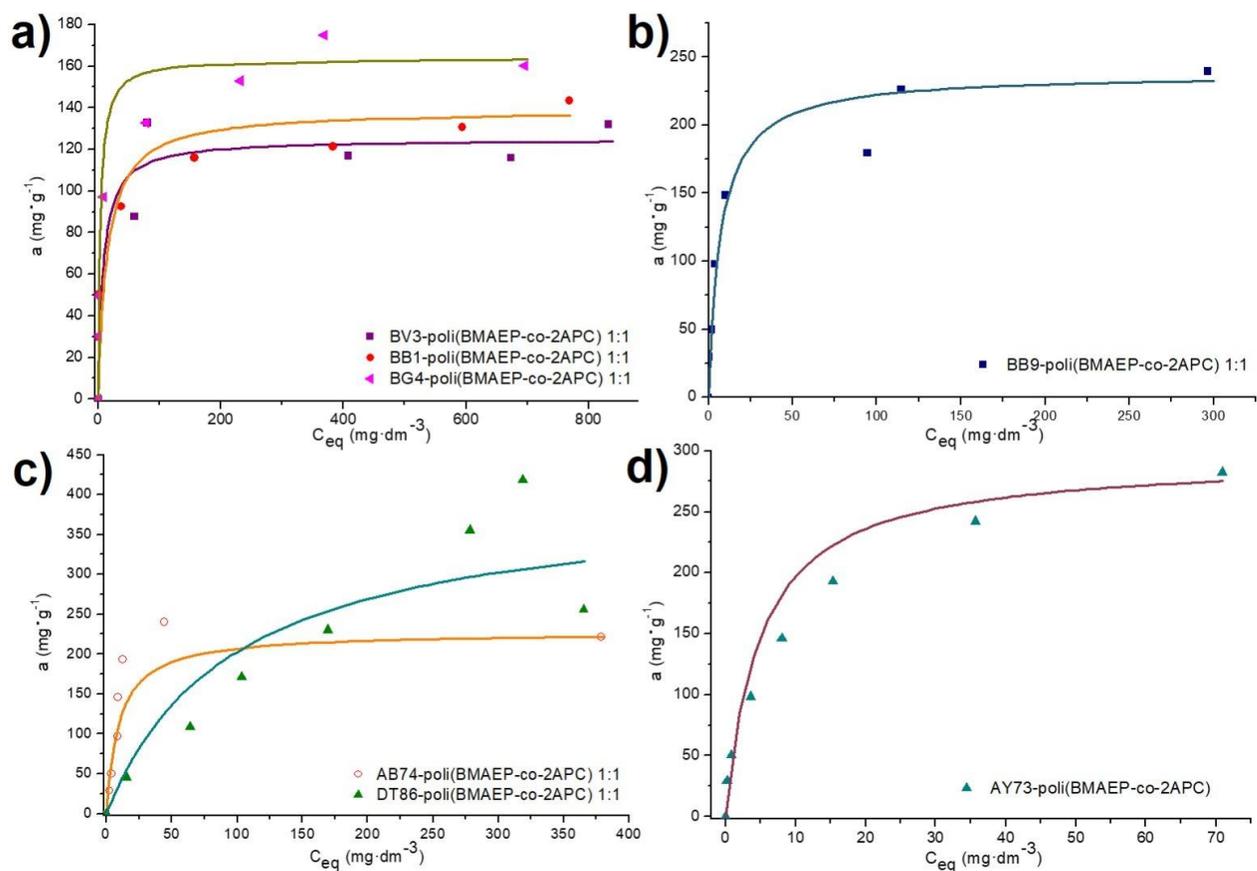


Figura 22. Isothermas de Langmuir para el polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) en proporción 1:1 para colorantes básicos a) y b) y ácidos c) y d).

CAPÍTULO 3

Metodología

Experimental

3.1 Desarrollo experimental

La metodología para el desarrollo del proyecto contempló dos etapas. La primera dedicada a la síntesis de un polianfolito mediante una reacción de copolimerización de un monómero básico con un monómero ácido. Para ello, fue necesario sintetizar previamente un monómero básico a partir de la 2-aminopiridina. En la segunda etapa se estudió la adsorción de colorantes textiles en soluciones acuosas utilizando el polianfolito como adsorbente.

3.1.1 Materiales

Los reactivos empleados, así como algunas de sus propiedades se muestran en la Tabla 3. Los reactivos fueron empleados tal cual se recibieron de Sigma-Aldrich. Los disolventes se purificaron mediante destilación en presencia de agentes desecantes apropiados.

Tabla 3. Reactivos y disolventes utilizados.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)
2-aminopiridina	C ₅ H ₆ N ₂	94.11	58
Acetato de etilo	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	-83.6
Bis[2-(metacrililoiloxi)etil]fosfato	C ₁₂ H ₁₉ O ₈ P	322.25	
Cloroformiato de alilo	C ₄ H ₅ ClO ₂	120.54	106
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84.93	-96.7
Hexano	C ₆ H ₁₄	86.18	-95.6
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	35.04	-91.5
Peróxido de benzoílo (BPO)	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	242.23	103
Sulfato de sodio anhidro	Na ₂ SO ₄	142.04	884
Tetrahidrofurano (THF)	C ₄ H ₈ O	72.11	-108.5

3.1.2 Síntesis del monómero 2-alilpiridincarbamato (2-APC)

En un matraz redondo de dos bocas de 100 mL provisto de un agitador magnético se disolvieron 0.3 g de 2-aminopiridina (3.18 mmol) en 10 mL de THF. El matraz se colocó en un baño de hielo y posteriormente, se añadieron 0.28 mL de cloroformiato de alilo (2.56 mmol). La reacción se mantuvo en agitación constante durante 4 h a 5 °C. El esquema de reacción se muestra en la Figura 22.

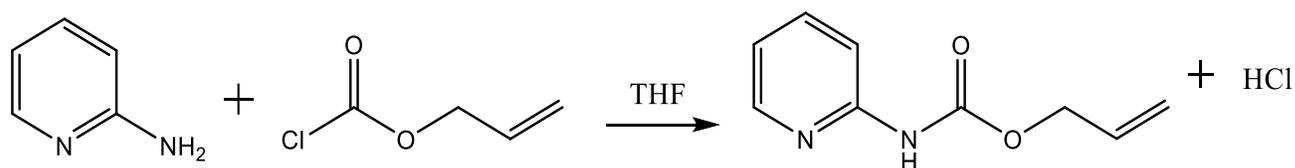


Figura 23. Esquema de reacción para la obtención del monómero 2-APC.

Al término de la reacción se evaporó el disolvente y el crudo de reacción fue disuelto en diclorometano para realizar una extracción con una solución de hidróxido de amonio al 3%. El monómero fue recuperado de la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente. El monómero fue purificado mediante cromatografía de columna utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla de acetato de etilo:hexano 1:2 como fase móvil obteniéndose un sólido cristalino de color blanco con rendimiento del 81 %. RMN-¹H: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm); 9.73 (1H, s, H7), 8.37 (1H, d, *J*_o=4.8, H6), 8.06 (1H, d, *J*_o=8.4, H3), 7.72 (1H, dd, *J*_m=1.6, *J*_o=8.1, H4), 7.00 (1H, dd, *J*_o=7.9, H5), 5.99 (1H, ddt, H10), 5.39 (1H, dd, *J*_{trans}=17.2, *J*_{gem}=1.2, H11'), 5.3 (1H, dd, *J*_{gem}=1.0, *J*_{cis}=10.4, H11), 4.70 (2H, dd, H9) Figura 11. FT-IR: (cm⁻¹); 3292 (νN-H), 3055 (νC-H alifático), 1773 (νC=O), 1660 (νC=C alílico), 1613 (νC=C aromático), 1559 (νN-H amidall), 1296 (νN-H amidalll), 1215 (νC-O) Figura 10.

3.1.3 Obtención del homopolímero poli(BMAEP)

La reacción de homopolimerización del BMAEP se obtuvo mediante polimerización vía radicales libres (Figura 23). En un tubo de ensayo provisto con un agitador se colocó 500 mg de monómero líquido BMAEP, posteriormente se disolvieron 5 mg de 2,2'-azobisisobutironitrilo (0.0304 mmol) equivalentes a 1% en peso y se disolvieron en 2 mL de una solución 80:20 de CH₃CH₂OH:H₂O. La reacción se burbujeo con argón por 20 minutos, se selló y sumergió en un baño de glicerina a 70 °C durante 10 minutos con agitación constante. Al finalizar el tiempo de reacción, el homopolímero se obtuvo como un sólido parcialmente hinchado que se lavó con acetona para obtener un sólido de color blanco. **FT-IR:** (cm⁻¹), 2953 (νC-H_{metilo}), 1714 (νC=O), 1163 (νP=O), 981 (νP-O_{sim}) Figura 13.

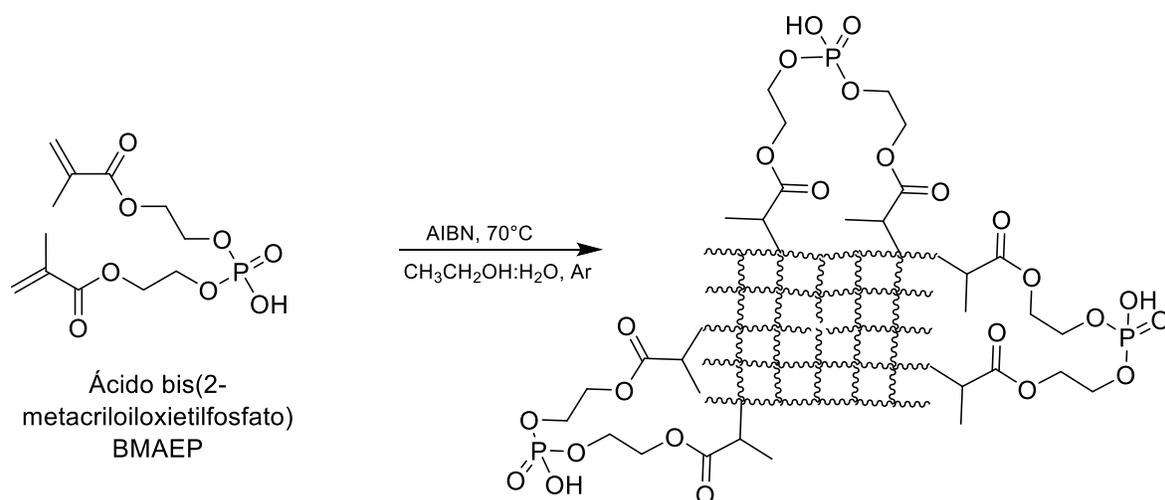


Figura 24. Síntesis del homopolímero poli(BMAEP).

3.1.4 Obtención del copolímero poli(BMAEP-co-2APC)

La reacción de copolimerización del 2-alilpiridincarbamato y bis[2-(metacrililoxi)etil]fosfato (BMAEP) se llevó a cabo mediante la técnica de polimerización en masa (Figura 24). En un tubo de 10 mL provisto de un agitador magnético, se introdujo 200 mg de monómero 2-APC, 400 mg del monómero BMAEP y 12 mg del peróxido de benzoilo (BPO).

El comportamiento térmico se evaluó utilizando un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851^e de Mettler-Toledo a una temperatura comprendida entre 50 y 600 °C. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min bajo una atmósfera de N₂.

3.3 Punto de carga cero pH_{pzc}

Esta propiedad se define como aquel valor de pH en el cual la carga de la superficie del material adsorbente es neutra. Por lo tanto, ayuda a determinar el carácter ácido o básico de la superficie del material estudiado³⁸. El procedimiento para obtener el punto de carga cero se describe a continuación. En 11 frascos con tapa provistos de un agitador magnético, se colocaron 25 mL de solución de NaCl 0.01 M, se ajustó su pH entre 2 a 6 con ayuda de HCl 0.1 N, mientras que para pH de 7 a 12 se usó NaOH 0.1 N. Posteriormente, se introdujeron 0.030 g del polielectrolito. Todos los viales fueron tapados y se colocaron en agitación durante 48 horas. Por último, se midió el pH final de cada solución.

3.4 Colorantes

La adsorción de colorantes en soluciones acuosas con el polielectrolito poli(BMAEP) y el polianfolito poli(BMAEP-co-2APC) se estudió con siete colorantes textiles. Los colorantes estudiados de tipo básico fueron azul de metileno (azul básico 9, BB9), cristal violeta (violeta básico 3, BV3), café bismark (café básico 1, BB1) y verde malaquita (verde básico 4, BG4) que contienen grupos amino en su estructura y por lo tanto poseen carácter catiónico (Figura 16). También se analizaron los colorantes de tipo ácido: índigo carmín (azul ácido 74, AB74), turquesa directo 86 (DT86) y fluoresceína (AY73) (Figura 17). Los nombres comunes y del Colour Index (C.I.) de los colorantes, las ecuaciones de las curvas de calibración y otros datos relevantes se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Características y curvas de calibración de los colorantes.

Colorante	Colour index (C.I.)	Clave	Peso molecular (g/mol)	Carácter	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Curva de calibración Conc. (mg/L)	R²
Azul de metileno	Azul básico 9 52015	BB9	319.85	catiónico	665	$C = \frac{Abs}{0.2741}$	0.9926
Cristal violeta	Violeta básico 3 42555	BV3	407.99	catiónico	590	$C = \frac{Abs}{0.2885}$	0.9945
Café Bismark	Café básico 1 21000	BB1	419.31	catiónico	468	$C = \frac{Abs}{0.0578}$	0.9908
Verde malaquita	Verde básico 4 11295	BG4	346	catiónico	615	$C = \frac{Abs}{0.2221}$	0.997
Índigo carmin	Azul básico 74 21010	AB74	466.35	aniónico	468	$C = \frac{Abs}{0.0146}$	0.9829
Turquesa sirius	Turquesa directo 86 74180	DT86	872.38	aniónico	624	$C = \frac{Abs}{0.0241}$	0.9955
Fluoresceína	Amarillo ácido 73	AY73	346	aniónico	615	$C = \frac{Abs}{0.1678}$	0.9857

3.5 Construcción de isotermas de adsorción

La cuantificación de los colorantes presentes en soluciones acuosas se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro HACH DR2400 y la longitud de onda de máxima absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) fue empleada como longitud de onda de detección. El estudio de la adsorción de los colorantes se realizó a partir de soluciones acuosas con concentración en el rango de 200-2000 mg dm⁻³ y utilizando una cantidad de adsorbente de 5 g dm⁻³. Las muestras se colocaron en un agitador orbital Shaker modelo KJ-201BD durante

6 h a temperatura ambiente y posteriormente permanecieron estáticas a 303 K durante 24 h. Para la cuantificación se tomaron alícuotas de la solución a diferentes tiempos de adsorción, las cuales fueron analizadas por espectrofotometría UV-Vis. La cantidad adsorbida se calculó mediante la Ecuación 1:

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

Donde **a** es la cantidad adsorbida en mg g⁻¹, **V** es el volumen de solución en dm⁻³, **C_i** es la concentración inicial en mg dm⁻³, **C_t** es la concentración en el tiempo **t** en mg dm⁻³ y **m** es la masa del adsorbente en g.

La interacción establecida entre los polielectrolitos y los colorantes seleccionados se estudió mediante la construcción de isothermas de adsorción. Se prepararon soluciones acuosas de los colorantes BB9, BV3, BB1, BG4, AB74, AY73 y DT86, con una concentración en el rango de 200-2000 mg dm⁻³. Las soluciones de colorantes se trataron mediante adsorción empleando una cantidad de adsorbente de 5 g dm⁻³. Las muestras estuvieron en contacto con los polielectrolitos, con agitación constante durante 8 h a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras permanecieron estáticas a 303 K durante 40 h hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Al término del tratamiento por adsorción la cantidad adsorbida se cuantificó por espectrofotometría UV-Vis. Los datos obtenidos se trataron con la ecuación del modelo de Langmuir (Ecuación 2):

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

Donde **a_m** es la capacidad de la monocapa y **K_L** es la constante de Langmuir. Mediante la ecuación 3 se calculó el parámetro de equilibrio (**R_L**) el cual indica la naturaleza favorable (0 < R_L < 1) o no favorable (R_L > 1) de la adsorción.

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

Finalmente, el porcentaje de adsorción de colorantes textiles se determinó a partir de soluciones acuosas con una concentración inicial de 300 mg dm⁻³. Las soluciones se trataron de acuerdo con el procedimiento antes descrito y el porcentaje de adsorción se calculó mediante la ecuación (4):

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

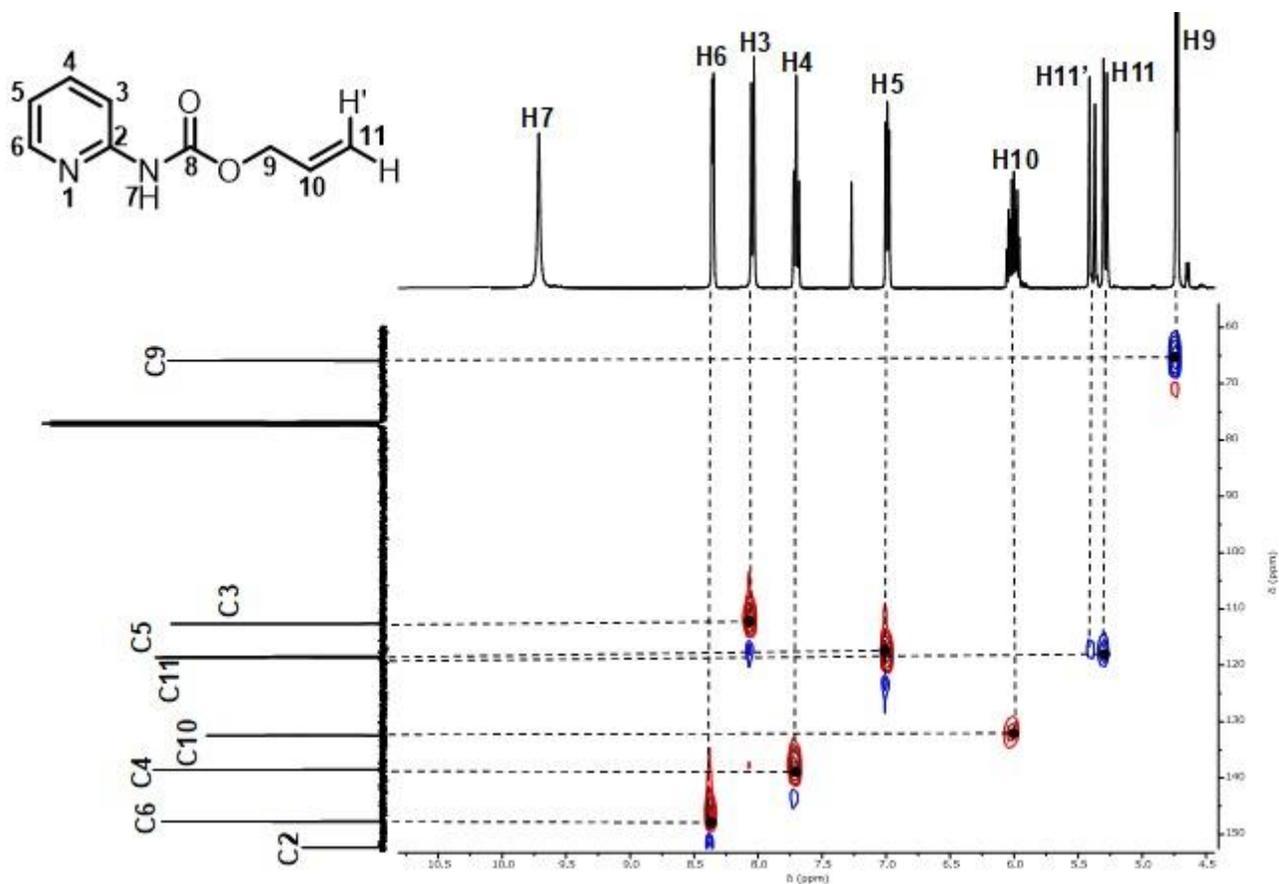
Donde C_i es la concentración inicial y C_{eq} es la concentración de equilibrio.

4. Conclusiones

- El monómero básico 2-alilpiridincarbamato se sintetizó con un rendimiento del 81% el cual es bueno para posteriormente copolimerizarlo y obtener el poli(BMAEP-co-2APC) del cual se obtuvo un rendimiento del 78%.
- Mediante polimerización vía radicales libres se obtuvo el homopolímero poli(BMAEP) que tuvo un porcentaje en gel de 99.1% a los 10 minutos de polimerización, mientras que por una polimerización en masa se obtuvo el copolímero poli(BMAEP-co-2APC) con un porcentaje en gel de 91% a los 30 minutos de polimerización. Esta diferencia se debe a la presencia del monómero básico 2-APC debido a su menor reactividad por solo tener un doble enlace, provocando la disminución del porcentaje en gel, así como el entrecruzamiento del polímero.
- El homopolímero poli(BMAEP) tiene un punto de carga cero de 2.09 y el copolímero poli(BMAEP-co-2APC) de 4.58. El carácter ácido del copolímero disminuye debido a la neutralización intramolecular que genera el monómero 2-APC en la red polimérica.
- El polielectrolito poli(BMAEP) tiene buenas capacidades adsorptivas en colorantes básicos como el BB9, BV3 y BG4 ya que presentan 100% de adsorción. y para BB1 presenta un valor superior al 90% de adsorción, debido a la presencia de grupos ácidos fosfónico que permiten la interacción con colorantes catiónicos mediante interacciones electrostáticas y de intercambio iónico.
- De igual manera para el colorante ácido AY73 tuvo 100% de adsorción ya que al tener en su estructura un grupo ácido carboxílico (ácido débil), se generan interacciones dipolo-dipolo tipo puente de hidrógeno.

- Los colorantes ácidos DT86 y AB74 al tener grupos ácidos sulfónico (ácido fuerte) que se disocian a cualquier pH obteniendo una carga negativa se genera una repulsión con los grupos ácidos fosfónico del adsorbente poli(BMAEP).
- Mientras que para el polielectrolito poli(BMAEP-co-2APC) la mayoría de los colorantes tienen un porcentaje de remoción cercanos al 100%, excepto el colorante ácido DT86.
- Gracias al valor de $pH_{pzc}=4.58$ mantiene las interacciones entre la superficie del copolímero y las moléculas de colorantes catiónicos, mientras que al mismo tiempo disminuye la repulsión hacia los colorantes aniónicos.

ANEXOS



Anexo 1. Diagrama HSQC del monómero 2-APC. (CDCl₃, 100 MHz para ¹³C, 400 MHz para ¹H).

REFERENCIAS

- (1) Khandelwal, B. L.; Parkash, B.; Upadhayaya, K. N.; Arora, K. K.; Sindhu, R. S.; Sarda, V. Polymers. *Chemistry Part-II*; Kumar Rajput, A., Ed.; National Council of Educational Research and Training: India, 2007; Vol. 2.
- (2) Gonzalez Pluma, M. Polímeros biocompatibles para dispositivos microfluídicos sintetizados por técnicas de polimerización controlada/“viviente” obtención de copolímeros en bloque PDMS-b-PMMA. Tesis de Maestría, CIQA, México, 2009.
- (3) Miranda Morales, L. G. Combinación de ZnO o TiO₂ con nanopartículas de oro para la remoción del colorante naranja de metilo del agua. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, Baja California , 2022.
- (4) Corcoran, Emily.; Nellesmann, c; Baker, E.; Bos, R.; Osborn, D.; Savelli, H. *Sick water? : the central role of wastewater management in sustainable development : a rapid response assessment*, [UNEP/GRID-Arendal]: Kenia, 2010.
- (5) Zaruma Arias, P. E.; Proal Nájera, J. B.; Chaires Hernández, I.; Salas Ayala, H. I. Textile industrial dyes and optimal wastewater effluents treatments: a short review. *RFCQ* 2018, 19.
- (6) Bolto, B.; Gregory, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res* 2007, 41 (11), 2301–2324.
- (7) Caldera Villalobos, M. Síntesis de polielectrolitos mediante modificación química de polímeros naturales y sintéticos. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México, 2019.
- (8) Nevárez Rivadeneira, M. E. Optimización del proceso de regeneración de resinas de intercambio iónico para ser utilizadas en el desmineralizador de agua de la refinería estatal esmeraldas. Tesis de Licenciatura, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador, 2009.

- (9) Icedo García, R. Reducción de cloruros y dureza mediante intercambio iónico, en agua del pozo no .1bis de Navojoa, Sonora. Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora, Sonora, 2011.
- (10) Jones, R. G.; Metanomski, W. V.; Kitayama, T.; Hess, M.; Wilks, E. S.; Stepto, R.; Kahovec, J. *Compendium of polymer terminology and nomenclature: IUPAC recommendations, 2008*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009.
- (11) López, F.; Ramos, S.; Mendizábal, E.; Pedro, M.; Gudiño, O. *Introducción a la ciencia de los polímeros*, 1st ed.; Universidad de Guadalajara: México, 2015.
- (12) Hermida, É. Polímeros. *Colección Materiales y Materias Primas*; Instituto Nacional de Educación y Tecnología: Argentina, 2011.
- (13) Verges Lozada, S. A. Síntesis de copolímeros de injerto en películas de politetrafluoroetileno con ácido acrílico, ácido metacrílico y 4-vinilpiridina. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2019.
- (14) Callister, W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2*, 3rd ed.; Editorial Reverté, S. A.: España, 2007.
- (15) Canevarolo, S. V. *Ciência dos polímeros um texto básico para tecnólogos e engenheiros*; Artliber: Brasil, 2010.
- (16) Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to polymers*; Springer US: Hong Kong, 1991.
- (17) Maitra, J.; Shukla, V. K. Cross-linking in hydrogels-a review. *Am. J. Polym. Sci.* 2014, 4 (2), 25–31.
- (18) Semenov, A. N.; Nyrkova, I. A. Statistical description of chain molecules. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Elsevier: UK, 2012; Vol. 1, pp 3–29.
- (19) Soteros, C. E.; Whittington, S. G. The statistical mechanics of random copolymers. *J Phys A Math Gen* 2004, 37 (41).
- (20) Mendoza Villafaña, J. J. Desarrollo de un recubrimiento anticorrosivo base agua auto-reticulable a temperatura ambiente. Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, 2014.

- (21) Villastrigo López, W. Y.; Castañeda Facio, A. O.; Sáenz Galindo, A. Block copolymer synthesis. *CienciAcierta* 2021, 17 (65).
- (22) Velasco, M. U.; Mehrenberger, P. Y. *Los polímeros síntesis, caracterización, degradación y reología*, 1st ed.; Instituto Politécnico Nacional: México, 1996.
- (23) Odian, G. *Principles of polymerization*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2004.
- (24) Stille, J. K. Step-growth polymerization. *J. Chem. Educ.* 1981, 58 (11).
- (25) Miranda Muñoz, E. D. Estudio fisicoquímico de la influencia del iniciador en la obtención de polímeros de óxido de propileno y su aplicación en el mejoramiento de crudo. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2012.
- (26) Hsieh, H.; Quirk, R. P. *Anionic polymerization principles and practical applications*, 1st ed.; Ed. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996.
- (27) Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30 (11), 1049–1118.
- (28) Budd, P. M. Polyelectrolytes. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Pergamon, 1989; Vol. 1, pp 215–230.
- (29) Herrera González, A. M.; Caldera Villalobos, M.; García-Serrano, J.; Pelaéz Cid, A. A. Polyelectrolytes with sulfonic acid groups useful in the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles. *Des. Monomers. Polym.* 2016, 19 (4), 330–339.
- (30) Schanze, K. S.; Shelton, A. H. Functional polyelectrolytes. *Langmuir* 2009, 25 (24), 13698–13702.
- (31) Amoatey, P.; Bani, R. *Waster management*; IntechOpen: Austria, 2011.
- (32) Salazar Alpuche, R. Y.; Galán Wong, L. J.; Rojas Verde, G.; Alemán Huerta, M.; Arévalo Niño, K. *Remoción del colorante azul reactivo de remazol brillante (rbbr) a través del uso de un complejo polielectrolito biodegradable*; Nuevo León . <http://www.cluin.org/download/toolkit/textilsn.pdf>.

- (33) Barajas, J.; Cano, M.; Castorena, J. H.; Santiago, V.; Díaz, J. Removal of colorants through cucurbits. *ACI* 2016, 7 (4), 67–80.
- (34) Marcano, D. *Introducción a la química de los colorantes*; Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales: Venezuela, 2018.
- (35) Kumar Verma, A.; Roshan Dash, R.; Bhunia, P. A Review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manage.* 2012, 93 (1), 154–168.
- (36) Joo, J. B.; Park, J.; Yi, J. Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2009, 168 (1), 102–107.
- (37) Caldera Villalobos, M.; Peláez Cid, A. A.; Herrera González, A. M. Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups. *J. Environ. Manage.* 2016, 177, 65–73.
- (38) Amaringo Villa, F. A.; Hormaza Anaguano, A. Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants. *RIAA* 2013, 4 (2), 27–36.