



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

***“SÍNTESIS DE POLIELECTROLITOS MEDIANTE  
MODIFICACIÓN QUÍMICA DE POLÍMEROS  
NATURALES Y SINTÉTICOS”***

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:**

M. EN C. MARTÍN CALDERA VILLALOBOS

**DIRECTORA:**

DRA. ANA MARÍA HERRERA GONZÁLEZ

**CO-DIRECTOR:**

DR. JESÚS GARCÍA SERRANO

Mineral de la Reforma, Hgo., febrero del 2019



Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de enero de 2019

**Número de control:** ICBI-D/028/2019  
**Asunto:** Autorización de impresión de tesis.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Martín Caldera Villalobos, alumno del Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional) con número de cuenta 300942, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Síntesis de polielectrolitos mediante modificación química de polímeros naturales y sintéticos" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Jesús García Serrano
SECRETARIA	Dra. Susana Rojas Lima
VOCAL	Dra. Ana María Herrera González
SUPLENTE	Dra. Marissa Vargas Ramírez

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

Atentamente  
 "Amor, Orden y Progreso"  
  
 Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo  
 Director del ICBI

ORSC/IBO

Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colima  
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
 México. C.P. 42184  
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231  
 Fax 2109  
 direccion\_icbi@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 del **Dr. Jesús García Serrano**.

## AGRADECIMIENTOS

Al culminar esta etapa agradezco principalmente a mis directores de tesis. Agradezco a la **Dra. Ana María Herrera González** por su asesoría y por todas las enseñanzas brindadas a lo largo de mi formación académica. Después de seis años de trabajo conjunto me siento afortunado de haber elegido trabajar bajo su dirección. El tiempo que he pasado en este laboratorio no sólo me brindó aprendizaje, sino que me permitió encontrar mi vocación. También, agradezco de manera especial al **Dr. Jesús García Serrano** que ha sido una parte importante de este proceso y me ha enriquecido con sus conocimientos de nanoestructuras y técnicas de caracterización.

Agradezco a la **Dra. Susana Rojas Lima** y a la **Dra. Marissa Vargas Ramírez** por sus acertadas observaciones que han contribuido a mejorar este trabajo.

Agradezco ampliamente a la **Dra. Alicia Peláez Cid** (BUAP) por las enseñanzas brindadas en materia de adsorción y por su valiosa aportación a mi proceso de aprendizaje. De la misma forma agradezco a la **Dra. Miriam Martins Alho** (UBA) por los conocimientos compartidos de síntesis de heterociclos y por su trato tan amistoso durante mi estancia en Buenos Aires.

Al **Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo** por las enseñanzas brindadas en resonancia magnética nuclear y por las facilidades otorgadas para el manejo de equipo. También agradezco al **Dr. Gian Arturo Álvarez Romero** por la asesoría brindada para la realización de los experimentos de voltamperometría cíclica.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo** que ha sido mi segundo hogar. A la coordinación del **Doctorado en Ciencias de los Materiales** y a todos los profesores que me enriquecieron con sus conocimientos a lo largo de mi formación. Agradezco también al **CONACyT** por el apoyo financiero otorgado a través de los programas becas nacionales y becas mixtas.

Finalmente, agradezco de manera especial a mi familia por su apoyo constante y a los amigos que han hecho de esta etapa un recuerdo aún más memorable.

## RESUMEN

Los polielectrolitos son polímeros con una porción sustancial de grupos iónicos o ionizables unidos covalentemente a la cadena polimérica. Debido a la disociación de los grupos ionógenos, los polielectrolitos poseen comportamiento fisicoquímico en solución y de superficie distinto a aquellos polímeros que no contienen grupos ionógenos. Los polielectrolitos han sido aplicados en diferentes procesos de intercambio iónico como floculación de iones metálicos, conducción protónica y membranas de ultrafiltración. El presente trabajo de tesis es presentado a lo largo de seis capítulos con diferentes ejes temáticos en los cuales se describe la síntesis y aplicación de nuevos polielectrolitos. La síntesis de polielectrolitos fue realizada por modificación química de polímeros naturales y sintéticos y estos tienen aplicación tanto en la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas como en la remoción de colorantes textiles a través de los procesos de adsorción y coagulación-floculación.

En el capítulo 1 se describe el marco teórico referente al comportamiento fisicoquímico de los polielectrolitos, las estrategias sintéticas empleadas para su obtención y sus aplicaciones.

En el capítulo 2 se reporta la obtención de nuevos polielectrolitos con grupos heterocíclicos 1*H*-tetrazol, 1,3,4-oxadiazol y 1,3,4-tiadiazol y su aplicación en la estabilización de nanopartículas coloidales de Au y Ag. Demostrando que los polielectrolitos con grupos tetrazol fueron buenos agentes estabilizantes de nanopartículas coloidales de Au con forma cuasi-esférica y tamaño promedio de 4 nm. Con los polielectrolitos con grupos 1,3,4-oxadiazol se obtuvieron nanopartículas cuasi-esféricas de Au y Ag con forma y tamaño controlados. El polielectrolito modificado con grupos 2-amino-1,3,4-oxadiazol actuó como agente reductor de iones  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  y estabilizador de las nanopartículas de Au y Ag. Finalmente, los polielectrolitos con grupos 1,3,4-tiadiazol también fueron capaces de reducir los iones  $\text{Au}^{3+}$  y de estabilizar nanopartículas de Au en medio acuoso. Las nanopartículas mostraron forma cuasi-esférica y tamaño controlado, obteniendo un tamaño promedio de 10 nm. Los resultados mostraron que la naturaleza de los grupos heterocíclicos no tiene un efecto importante en la forma de las nanopartículas. Sin embargo, si tiene un efecto significativo en la estabilidad de la solución coloidal y en la capacidad de reducir iones metálicos.

El capítulo 3 describe la obtención de dos polianfolitos semisintéticos con grupos sulfonato mediante modificación química del quitosano. Ambos polianfolitos fueron aplicados en la obtención de nanopartículas de Au y Ag. De acuerdo con los resultados obtenidos por TEM, el polielectrolito con grupos sulfonato en posición *orto* promueve la obtención de nanopartículas anisotrópicas de Au como decaedros, dodecaedros y prismas triangulares. El polielectrolito modificado con dos grupos sulfonato en posición *orto* y *para* produce nanopartículas cuasi-esféricas.

En el capítulo 4 se describe la síntesis de polielectrolitos y macroelectrolitos modificados con grupos ácido arsónico y ácido sulfónico en posición *orto* y *para*. Estos polielectrolitos fueron aplicados en la formación y estabilización de nanopartículas de Au y Ag con forma y tamaño controlado en soluciones coloidales. Los macroelectrolitos con grupos aniónicos en posición *orto* son agentes reductores fuertes y forman nanoestructuras anisotrópicas. El crecimiento cristalográfico preferencial se atribuyó a la adsorción de los macroelectrolitos en las superficies de los planos (111) de acuerdo a las observaciones realizadas por DRX. Mientras que los polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos aniónicos en posición *para* promueven el crecimiento isotrópico y forman nanopartículas cuasi-esféricas. Además, la caracterización por voltamperometría cíclica mostró que los polielectrolitos sustituidos en posición *orto* son mejores agentes reductores que los isómeros *para*-sustituidos.

En el capítulo 5 se reporta la remoción de colorantes textiles mediante adsorción y coagulación floculación utilizando los polielectrolitos con grupos 1*H*-tetrazol reportados en el capítulo 3. Estos polielectrolitos poseen capacidades adsorptivas superiores a los 150 mg g<sup>-1</sup> para colorantes catiónicos, obteniendo porcentajes de adsorción superiores al 90% en soluciones acuosas. Además, los polielectrolitos fueron aplicados como agentes floculantes en la remoción de colorantes textiles presentes en agua residual. El tratamiento de aguas residuales mediante coagulación-floculación y adsorción con estos polielectrolitos removió el 99% del colorante contenido en los efluentes. De este modo, la calidad del agua residual mejoró significativamente al disminuir los valores de color, demanda química de oxígeno, conductividad y contenido de sólidos.

Finalmente, en el capítulo 6 se reporta la adsorción de colorantes textiles utilizando los polianfolitos derivados del quitosano reportados en el capítulo 3. Debido al carácter anfótero los polielectrolitos adsorbieron colorantes ácidos y básicos en soluciones acuosas y aguas residuales. De acuerdo con los valores de punto de carga cero los polielectrolitos mostraron carácter básico en su superficie y mostraron mayor selectividad hacia colorantes aniónicos. Los porcentajes de remoción obtenidos fueron del 99 % para colorantes ácidos, reactivos y directos que poseen carácter aniónico. Como resultado de la adsorción, los polielectrolitos mejoraron la calidad del agua disminuyendo los valores de color y demanda química de oxígeno.

## ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

Durante el desarrollo de este proyecto se realizaron tres estancias de investigación que abarcaron cinco meses de la tesis doctoral:

1. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería. Periodo: 13/11/2017-15/12/2017. Realización del proyecto “*Adsorción de colorantes textiles con polielectrolitos con grupos tetrazol*”, supervisado por la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid.
2. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería. Periodo: 01/09/2016-01/12/2016. Realización del proyecto “*Síntesis de polielectrolitos con grupos heterocíclicos útiles en la síntesis de nanopartículas metálicas*”, supervisada por la Dra. Miriam Martins Alho.
3. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería. Periodo: 11/06/2016-11/07/2016. Realización del proyecto “*Adsorción de colorantes textiles empleando polielectrolitos aniónicos derivados del quitosano*”, dirigido por la Dra. Alejandra Alicia Peláez Cid.

## CONTRIBUCIONES

Los resultados del presente trabajo de tesis fueron publicados en revistas indizadas que se enlistan a continuación:

1. **Caldera-Villalobos M.**\* Martins-Alho M., Herrera-González, A.M., García-Serrano J. Stabilization of colloidal metallic nanoparticles using polymers and hexa-substituted compounds with 1,3,4-oxadiazole pendant groups. *Macromolecular Research* (en revisión).
2. **Caldera-Villalobos M.**\* Martins-Alho M., García-Serrano J., Álvarez-Romero, G.A., Herrera-González A.M. Colloidal synthesis of Au nanoparticles using polyelectrolytes with 1,3,4-thiadiazole pendant groups. *Journal of Applied Polymer Science* (en revisión).
3. Herrera-González Ana M., **Caldera-Villalobos M.**, Peláez-Cid A.A. Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. (2018). *Journal of Environmental Management*. 234, 237-244. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.012
4. **Caldera-Villalobos M.**, Peláez-Cid A.A., Martins-Alho M., Herrera-González Ana M. Removal of textile dyes in wastewater using polyelectrolytes containing tetrazole groups. (2018). *Korean Journal of Chemical Engineering*. 35(12), 2394–2402. DOI: 10.1007/s11814-018-0160-3
5. **Caldera-Villalobos M.**\* Herrera-González Ana M. and García-Serrano J. Polyelectrolytes derived from poly(*p*-acryloyloxybenzaldehyde) containing arsonic acid groups useful in the synthesis of silver nanoparticles. (2018). *Journal of Polymer Research*, 25,190. DOI: 10.1007/s10965-018-1582-7.
6. Herrera-González Ana M., García-Serrano J., **Caldera-Villalobos M.** Synthesis and stabilization of Au nanoparticles in colloidal solution using macro-electrolytes with sulfonic acid groups. (2018). *Journal of Applied Polymer Science*, 135(8), 45888. DOI: 10.1002/app.45888.
7. Herrera-González Ana M., **Caldera-Villalobos M.**, Bocardo-Tovar P.B., García-Serrano J. Synthesis of gold colloids using polyelectrolytes and macroelectrolytes

- containing arsonic moieties. (2018). *Colloid and Polymer Science*. DOI: 10.1007/s00396-018-4309-8.
8. **Caldera-Villalobos M.**, García-Serrano J., Peláez-Cid A.A., Herrera-González A.M. Polyelectrolytes with sulfonate groups obtained by chemical modification of chitosan useful in green synthesis of Au and Ag nanoparticles. (2017). *Journal of Applied Polymer Science*, 134(38), 45240. DOI: 10.1002/app.45240.
  9. Herrera-González Ana M., Peláez-Cid A.A., **Caldera-Villalobos M.** Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan. (2017). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(7), 1488-1495. DOI: 10.1002/jctb.5214.
  10. **Caldera-Villalobos M.**, Herrera-González A.M., García-Serreno J., Martins-Alho M.A. and Montalvo-Sierra M.I. Polyelectrolytes with tetrazole pendant groups useful in the stabilization of Au and Ag nanoparticles. (2016). *Journal of Applied Polymer Science*, 133(31), 43773. DOI: 10.1002/app.43773.
  11. **Caldera-Villalobos M.**, Peláez-Cid A.A. and Herrera-González A.M. Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups. (2016). *Journal of Environmental Management*, 177, 65-73. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.04.004.
  12. Herrera-González A.M., **Caldera-Villalobos M.**, García-Serrano J. and Peláez Cid A.A. Polyelectrolytes with sulfonic acid groups useful in the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles. (2016). *Designed Monomers and Polymers*, 19(4), 330-339. DOI: 10.1080/15685551.2016.1152543.

Manuscritos en preparación:

13. Herrera González A.M., **Caldera Villalobos M.**, García Serrano J. Green synthesis of colloidal metallic nanoparticles using polyelectrolytes for biomedical applications. Incluido en *Nanobiomaterial Engineering: Concepts and Their Applications in Biomedicine and Diagnostics*. (2009) Ed. Springer.
14. **Caldera Villalobos M.**, Herrera González A.M., García Serrano J. Voltammetric study of polyelectrolytes useful in the colloidal synthesis of metallic nanoparticles.

Además, los resultados del trabajo de tesis generaron otros resultados paralelos de importancia relevante en la misma línea de investigación y fueron publicados en revistas indizadas:

1. Herrera-González A.M., **Caldera-Villalobos M.**, García-Serrano J. Vargas-Ramírez M., Guerrero-Serrano A.L. Fluorescent polyacrylate derivate from 4-biphenylmethanol with UV-green emission. (2018). *Designed Monomers and Polymers*, 21(1), 137-134. DOI: 10.1080/15685551.2018.1514703.
2. Herrera-González A.M., **Caldera-Villalobos M.**, Pérez-Mondragón A.A., Cuevas Suárez C.E. González López J.A. Analysis of double bond conversion of photopolymerizable monomers by FTIR-ATR. *Journal of Chemical Education* (en revisión).

En 2017 la revista *Journal of Applied Polymer Science* seleccionó una de las imágenes contenidas en este trabajo como portada de su edición 138(34).

## CONGRESOS

1. XXVII International Materials Research Congress (IMRC 2018). “Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite”. Peláez-Cid A.A., Caldera-Villalobos M., Herrera-González A.M. Cancún, México, August 19th to 24th, 2018.
2. XXVII International Materials Research Congress (IMRC 2018). “Polyelectrolytes containing tetrazole pendant groups useful for textile dye removal”. Caldera-Villalobos M., Peláez-Cid A.A., Martins-Alho M.A., Herrera-González A.M. Cancún, México, August 19th to 24th, 2018.
3. XXVI International Materials Research Congress 2017 (IMRC 2017). “Stabilization of Au and Ag nanoparticles in colloidal solutions using polymers with 1,3,4-oxadiazole pendant groups”. Caldera-Villalobos M., Martins-Alho M., García-Serrano J., Herrera-González A.M. Cancún, México. August 20th to 25th, 2017.
4. Frontiers in Polymer Science. Design and synthesis of polyelectrolytes and macroelectrolytes with arsonic acid group useful in the synthesis of Au and Ag nanoparticles. Herrera-González A.M., Caldera-Villalobos M., Bocado-Tovar P.B., García-Serrano J. Seville, Spain. May 17th to 19th, 2017.
5. VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VIII CNCIM), Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México. “Polianfolitos semisintéticos a base de quitosano útiles en síntesis de nanopartículas de Au y Ag y en remoción de colorantes textiles”. Caldera-Villalobos M., García Serrano J., Peláez-Cid A.A., Herrera-González A.M. Cuernavaca, Morelos, Marzo 8-10, 2017.
6. XXV International Materials Research Congress 2016 (IMRC 2016). “Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using anionic polyelectrolytes derived from chitosan”. Peláez-Cid A.A., Herrera-González A.M., Caldera-Villalobos M. Cancún, Mexico. August 14th to 19th, 2016.
7. XXV International Materials Research Congress 2016 (IMRC 2016). “Synthesis and characterization of arsonic acid polyelectrolytes used for the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles”. Pedraza-Amador E., Caldera-Villalobos

- M., García-Serrano J., Herrera-González A.M. Cancún, Mexico. August 14th to 19th, 2016.
8. VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VII CNCIM), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, “Síntesis y caracterización de polielectrolitos con grupos arsónico útiles en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au y Ag”, Pedraza-Amador E., Caldera Villalobos M., García Serrano J., Herrera-González A.M. Puebla de Zaragoza, Puebla, Marzo 2-4, 2016.
  9. VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VII CNCIM), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, “Síntesis y caracterización de polielectrolitos con grupos tetrazol útiles en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au y Ag”, Caldera Villalobos M., Martins-Alho M., García Serrano J., Montalvo-Sierra M.I., Herrera González A.M. Puebla de Zaragoza, Puebla, Marzo 2-4, 2016

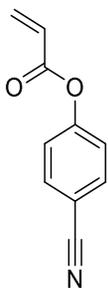
## ÍNDICE

<b>MONÓMEROS, POLÍMEROS Y COMPUESTOS SINTETIZADOS</b>	xxi
<b>ABREVIATURAS, SIMBOLOS Y ACRÓNIMOS</b>	xxxiii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	xxxv
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	xxxix
<b>ÍNDICE DE ESQUEMAS</b>	xl
<b>ÍNDICE DE ANEXOS</b>	xli
<b>CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO</b>	1
1.1 Polielectrolitos	1
1.2. Polielectrolitos con grupos heterocíclicos	5
1.3. Estabilización de nanopartículas metálicas	8
1.3.1. Estabilización de nanopartículas metálicas con polielectrolitos	8
1.4. Adsorción de colorantes textiles con polielectrolitos	12
<b>OBJETIVOS</b>	15
Objetivo general	15
Objetivos específicos	15
<b>CAPÍTULO II ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Au Y Ag CON POLIELECTROLITOS CON GRUPOS HETEROCÍCLICOS</b>	17
2.1. Antecedentes	18
2.2. Metodología experimental	21
2.2.1. Síntesis de polielectrolitos con heterociclos nitrogenados	21
2.2.2. Síntesis de polielectrolitos con heterociclos nitrogenado-oxigenados	26
2.2.3. Síntesis de polielectrolitos con heterociclos nitrogenado-azufrados	34
2.2.4. Síntesis de nanopartículas de Au y Ag	38
2.3. Resultados y discusión	40
2.3.1. Caracterización de polielectrolitos con grupos tetrazol	40
2.3.2. Caracterización de las nanopartículas estabilizadas con polielectrolitos con heterociclos nitrogenados	49
2.3.3. Caracterización de polielectrolitos con grupos heterocíclicos nitrogenado-oxigenados	57
2.3.4. Síntesis y estabilización de nanopartículas de plata	66
2.3.5. Caracterización de polielectrolitos con heterociclos nitrogenado-azufrados	75
2.3.6. Estabilización de nanopartículas con polielectrolitos con grupos heterocíclicos nitrogenado-azufrados	81
2.4. Conclusiones	89
<b>CAPÍTULO III ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Au Y Ag CON POLIELECTROLITOS DERIVADOS DEL QUITOSANO</b>	91
3.1. Antecedentes	92
3.2. Metodología experimental	93
3.2.1. Modificación química del quitosano	93
3.2.2. Síntesis de nanopartículas de Au y Ag	94
3.3. Resultados y discusión	95

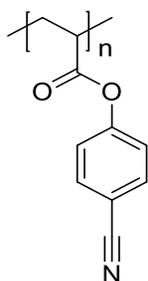
3.3.1.	Caracterización de los polielectrolitos obtenidos por modificación química del quitosano	95
3.3.2.	Síntesis y estabilización de nanopartículas de Au	97
3.3.3.	Síntesis y estabilización de nanopartículas de Ag	103
3.4.	Conclusiones	108
<b>CAPÍTULO IV ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Au Y Ag CON POLIELECTROLITOS SINTÉTICOS ANIÓNICOS</b>		109
4.1.	Antecedentes	110
4.2.	Metodología experimental	110
4.2.1.	Síntesis de polielectrolitos aniónicos	110
4.2.2.	Síntesis de nanopartículas de Au y Ag	118
4.3.	Resultados y discusión	118
4.3.1.	Caracterización de los polielectrolitos y macroelectrolitos	118
4.3.2.	Estabilización de nanopartículas de Au	124
4.3.3.	Estabilización de nanopartículas de Ag	135
4.3.4.	Caracterización voltamperométrica	138
4.4.	Conclusiones	140
<b>CAPÍTULO V REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES USANDO POLIELECTROLITOS CON GRUPOS TETRAZOL</b>		141
5.1.	Antecedentes	142
5.2.	Metodología experimental	143
5.2.1.	Materiales adsorbentes	145
5.2.2.	Colorantes	143
5.2.3.	Adsorción de colorantes en soluciones acuosas	144
5.2.4.	Adsorción de colorantes textiles en agua residual	146
5.2.5.	Ensayos de coagulación-floculación	147
5.2.6.	Evaluación de la calidad del agua residual	147
5.3.	Resultados y discusión	147
5.3.1.	Cinética de adsorción	147
5.3.2.	Adsorción de colorantes textiles en solución acuosa	149
5.3.3.	Remoción de colorantes textiles en aguas residuales.	151
5.3.4.	Ensayos de coagulación-floculación	151
5.3.5.	Adsorción de colorantes textiles en agua residual	153
5.4.	Conclusiones	155
<b>CAPÍTULO VI REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES USANDO POLIELECTROLITOS DERIVADOS DEL QUITOSANO</b>		157
6.1.	Antecedentes	158
6.2.	Metodología experimental	159
6.2.1.	Preparación de los adsorbentes	159
6.2.2.	Selección de colorantes	160
6.2.3.	Tratamiento de aguas residuales	162
6.2.4.	Caracterización de los adsorbentes	163
6.2.5.	Desorción de los colorantes	164
6.3.	Resultados	164
6.3.1.	FT-IR	164
6.3.2.	Punto de carga cero	165
6.3.3.	Isotermas de adsorción	165

6.3.4.	Adsorción de colorantes en soluciones acuosas	167
6.3.5.	Adsorción de colorantes textiles en aguas residuales	168
6.3.6.	Mejoramiento de la calidad del agua en aguas residuales tratadas	169
6.3.7.	Desorción de colorantes	172
6.4.	Conclusiones	172
	<b>REFERENCIAS</b>	173
	<b>ANEXOS</b>	181
	Espectros de FT-IR	181
	Portadas de artículos publicados	188

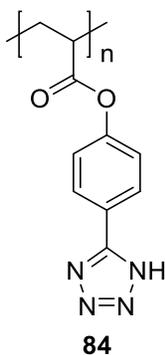
## MONÓMEROS, POLÍMEROS Y COMPUESTOS SINTETIZADOS



***p*-acrilolioxibenzonitrilo 78**

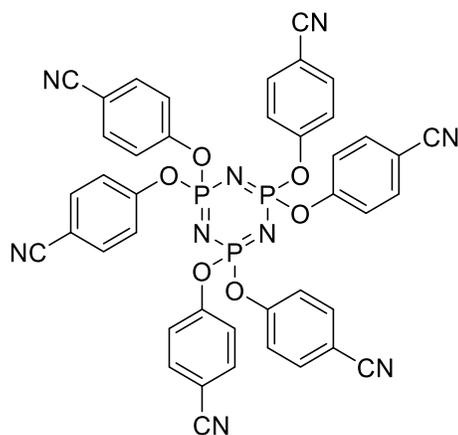


**Poli(*p*-acrilolioxibenzonitrilo) 79**

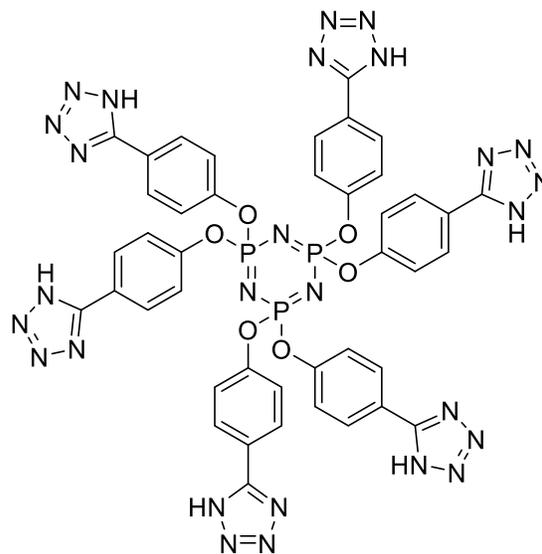


**Poli[acrilato de 4-(1*H*-tetrazol-5-il)fenilo]**

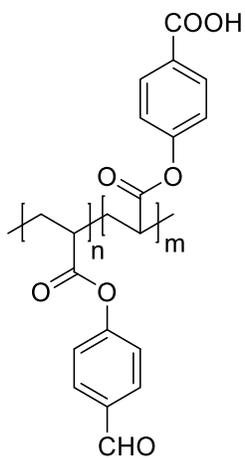
**80**



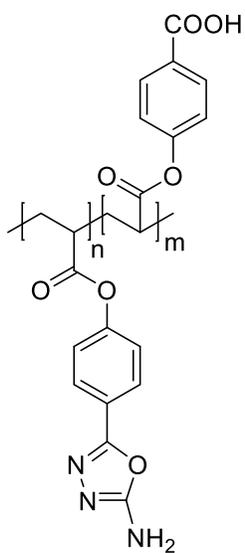
**Hexakis(4-cianofenoxi)ciclotrifosfaceno 82**



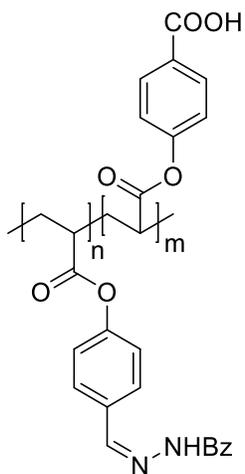
**Hexakis[4-(1*H*-tetrazol-5-il)fenoxi]ciclotrifosfaceno 83**



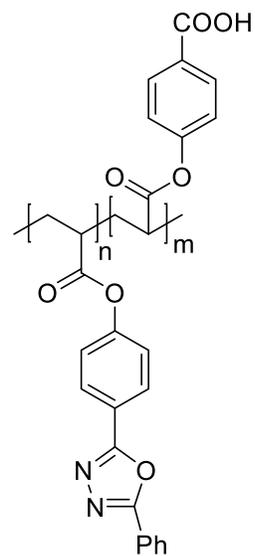
**Poli(*p*-acrilóloxibenzaldehído) 84**



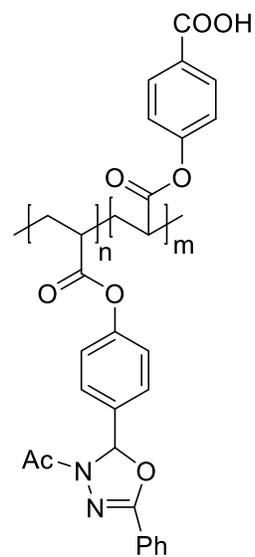
**Polielectrolito 85**



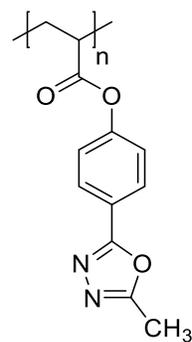
**Polímero 86**



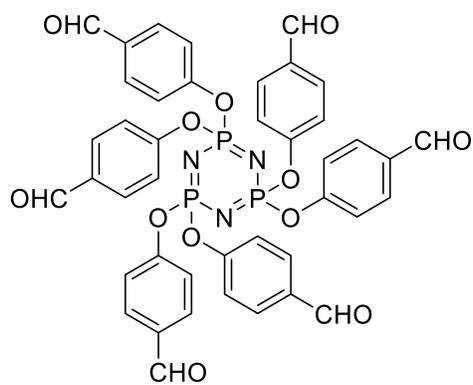
**Polielectrolito 87**



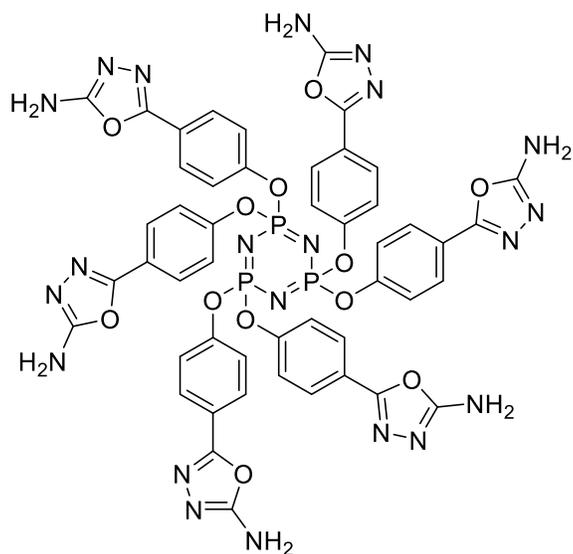
**Polielectrolito 88**



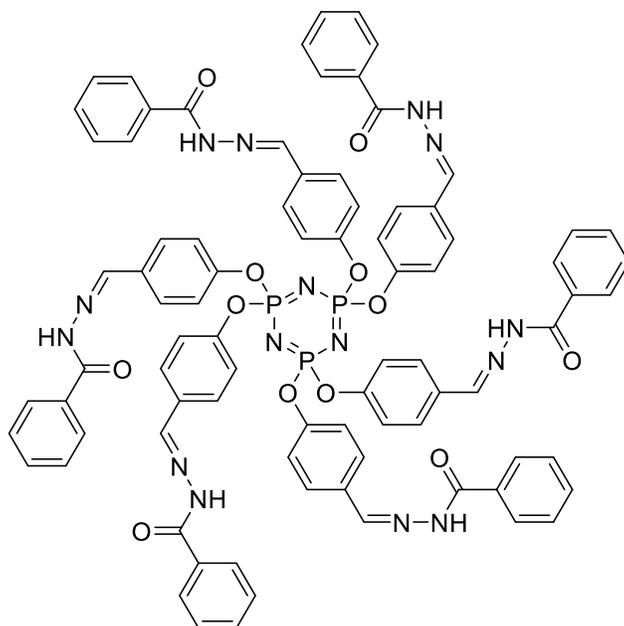
**Polímero 89**



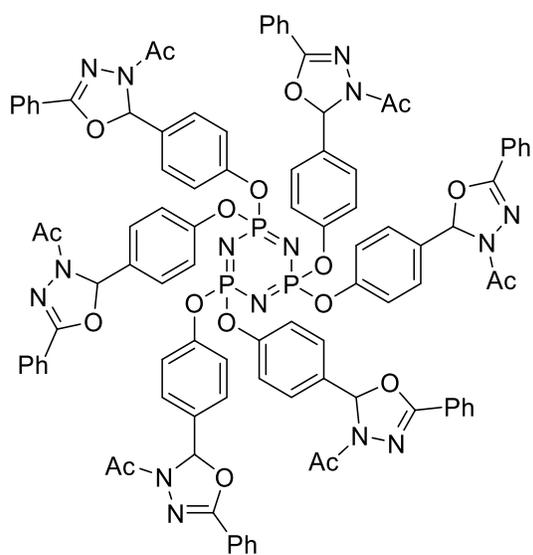
**Hexakis(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno 90**



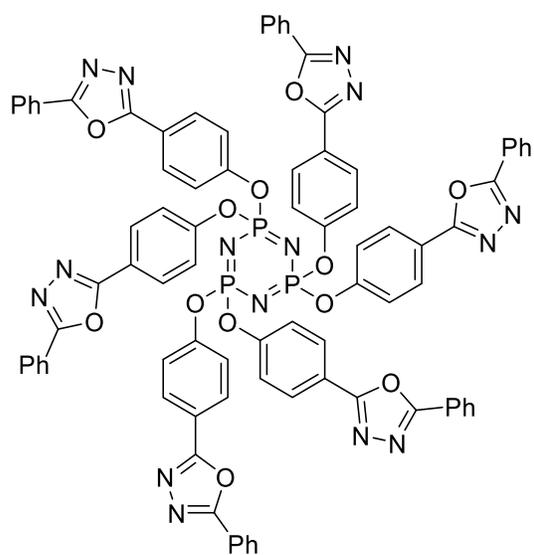
**Hexakis(2-amino-1,3,4-oxadiazol-5-ilfenoxi)ciclotrifosfaceno 91**



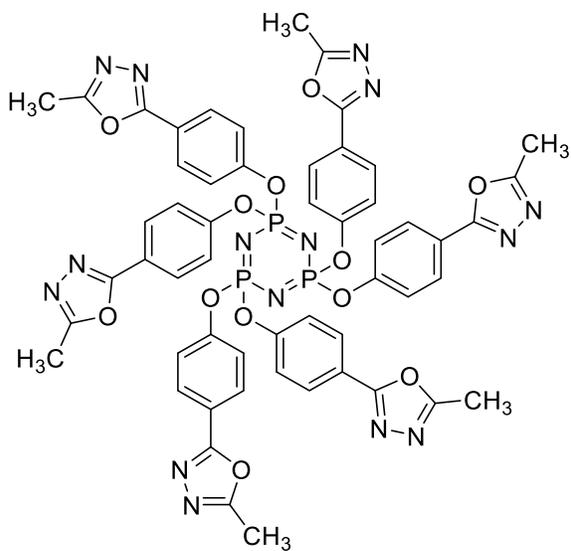
**Hexakis(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno benzoilhidrazona 92**



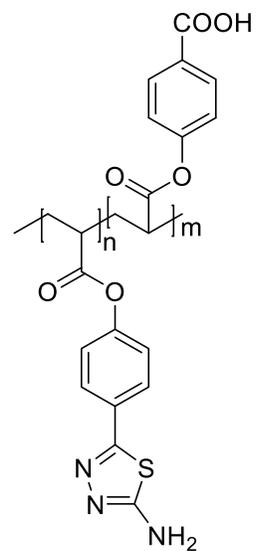
**Hexakis(4-acetil-2-fenil-1H-1,3,4-oxadiazol-5-il-fenoxi)ciclotrifosfaceno 93**



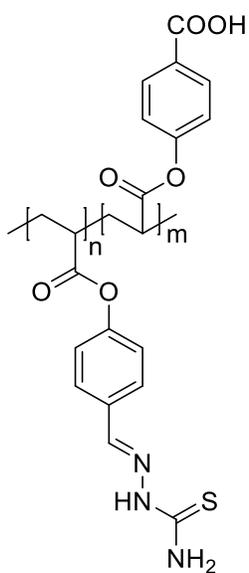
**Hexakis(2-fenil-1,3,4-oxadiazol-5-ilfenoxi)ciclotrifosfaceno 94**



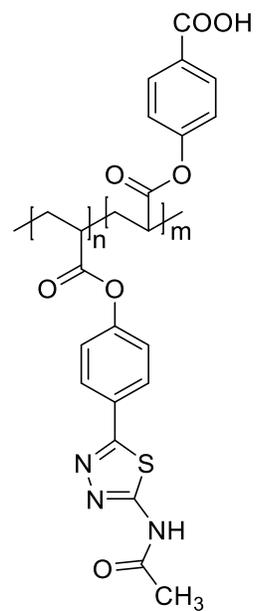
**Hexakis(2-metil-1,3,4-oxadiazol-5-ilfenoxi)ciclotrifosfaceno 95**



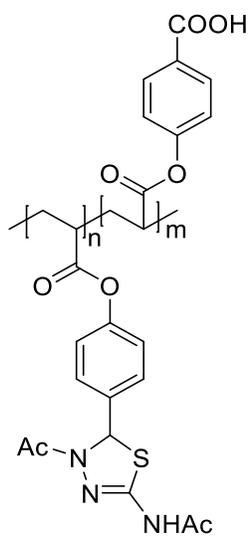
**Polielectrolito 97**



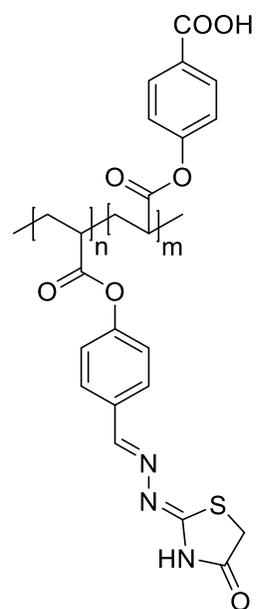
**Poli(*p*-acriloiloxibenzaldehído) tiosemicarbazona 96**



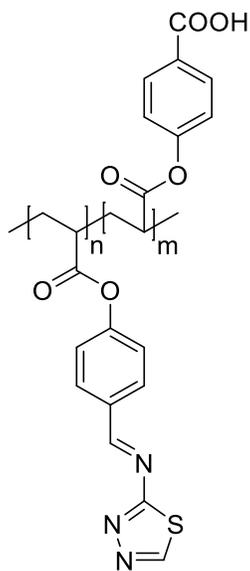
**Polielectrolito 98**



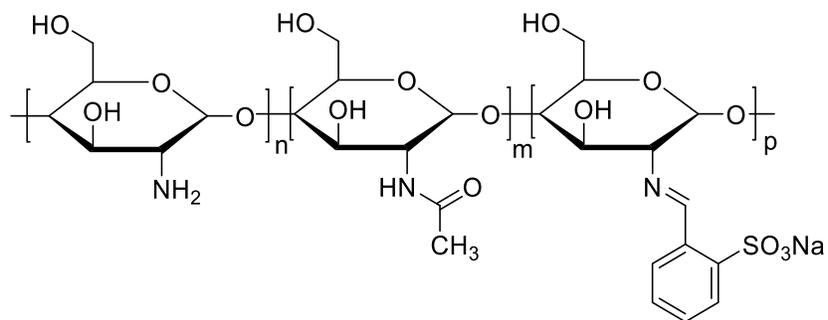
**Polielectrolito 99**



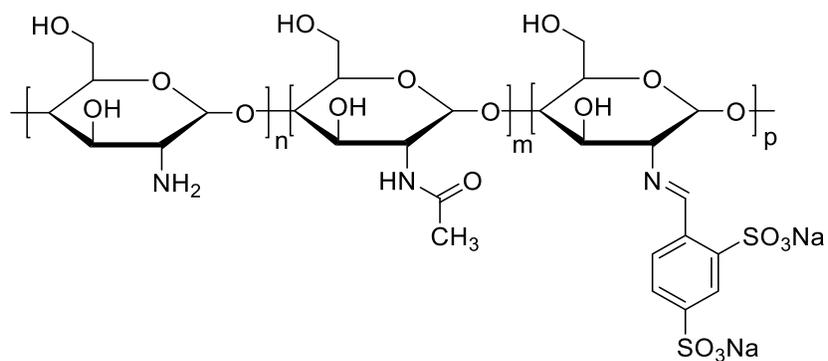
**Polielectrolito 100**



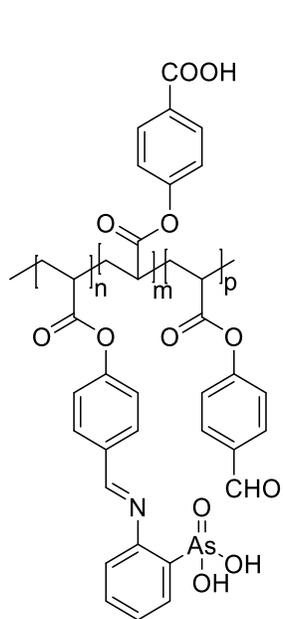
**Polielectrolito 101**



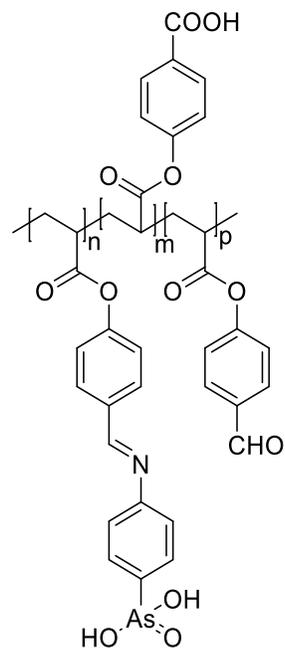
**Polielectrolito 104**



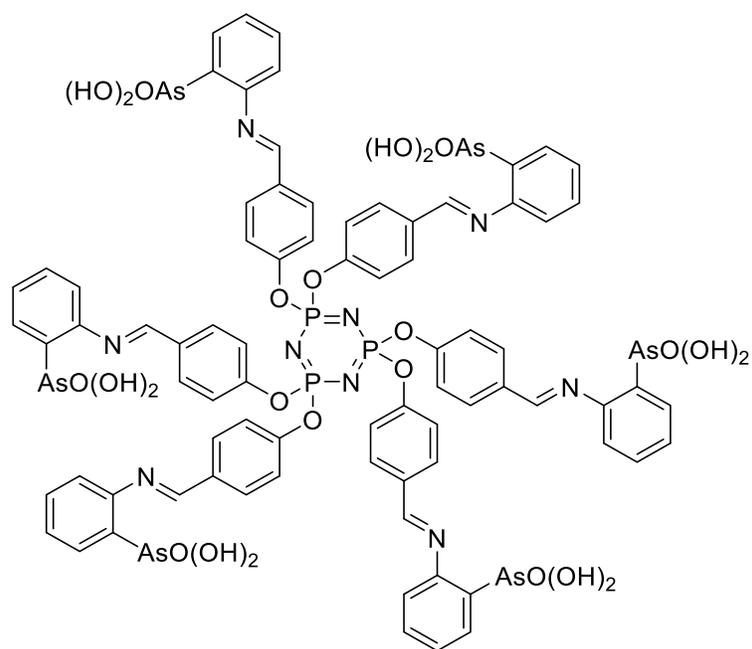
**Polielectrolito 105**



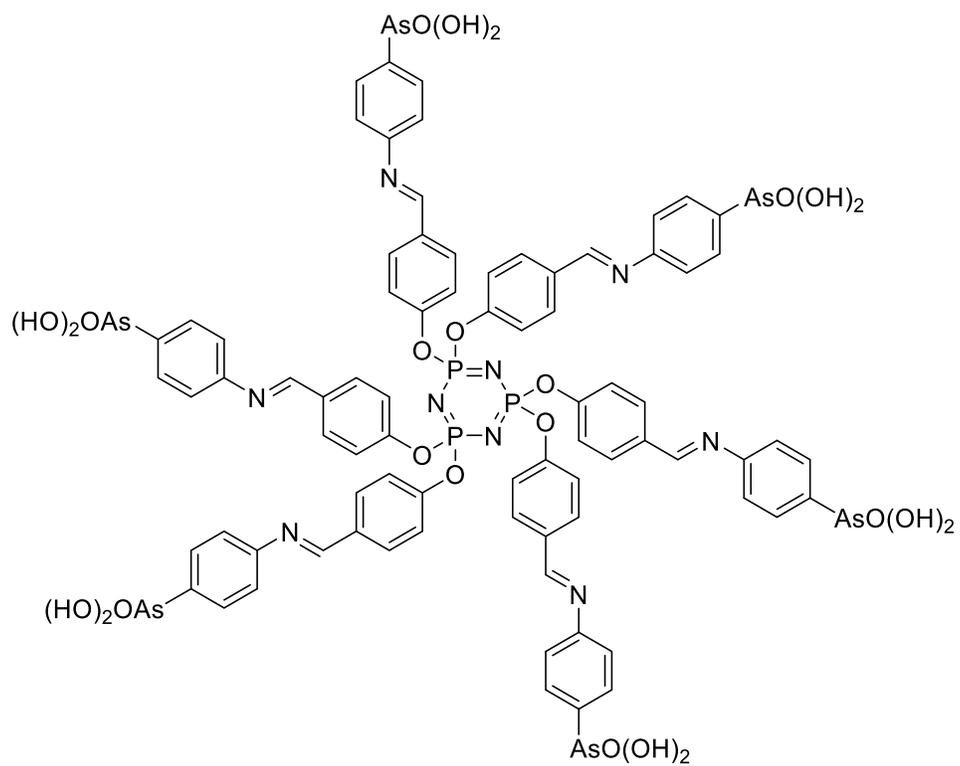
**Polielectrolito 106**



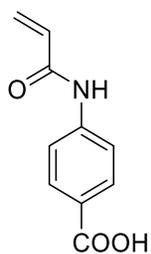
**Polielectrolito 107**



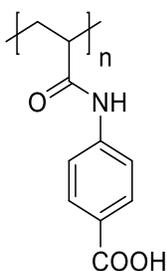
**Hexakis(4-(((2-arsonofenil)imino)metil)fenoksi)ciclotrifosfaceno 108**



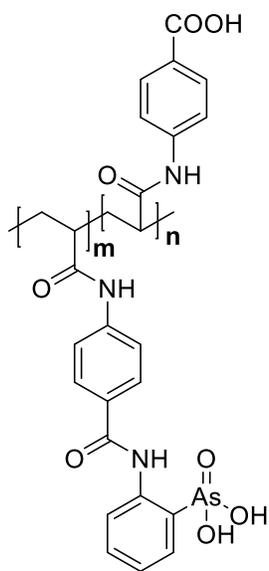
**Hexakis(4-(((4-arsonofenil)imino)metil)fenoksi)ciclotrifosfaceno 109**



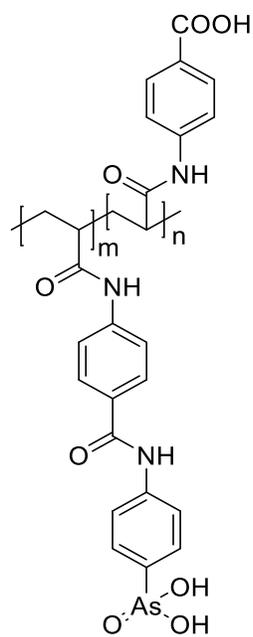
**Ácido *p*-acrilamidobenzoico 111**



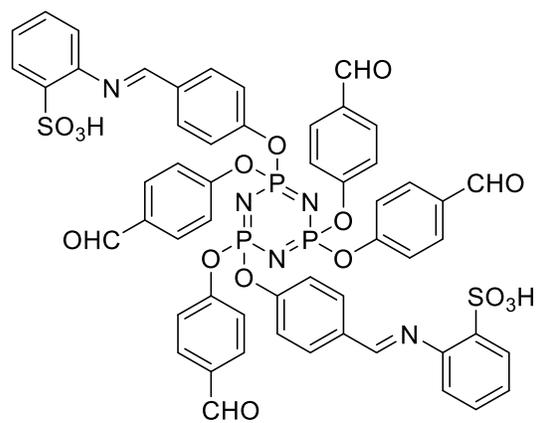
**Poli(ácido *p*-acrilamidobenzoico) 112**



**Polielectrolito 113**

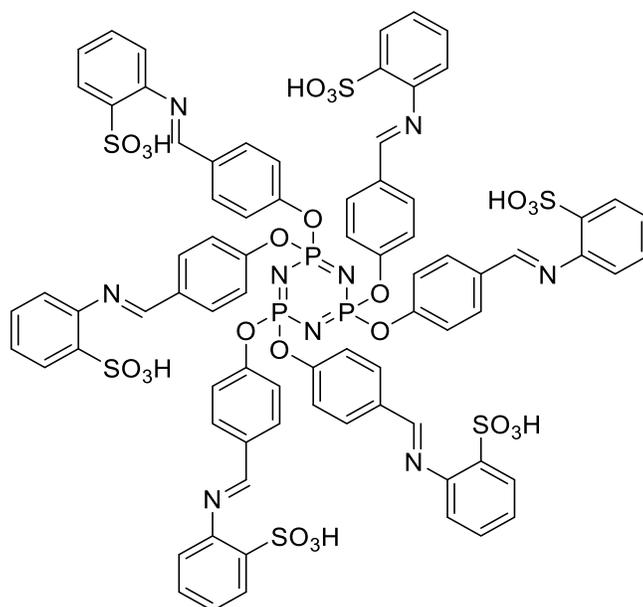


**Polielectrolito 114**

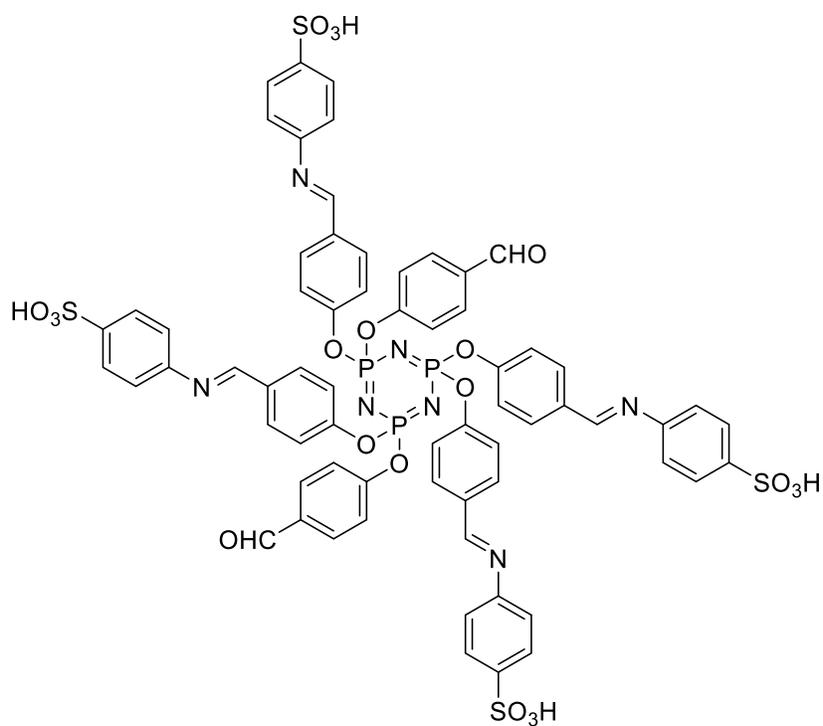


**2,4-bis[4-(((2-sulfofenil)imino)metil)fenoxi)]-2,4,6,6-tetrakis[4-fomilfenoxi] ciclotrifosfaceno**

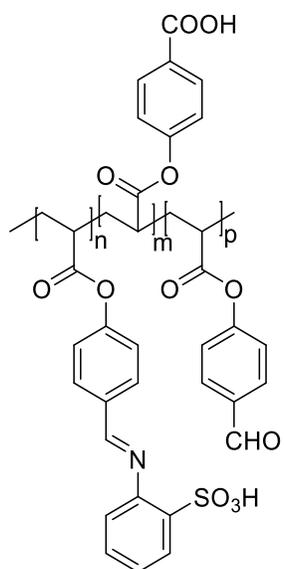
**115**



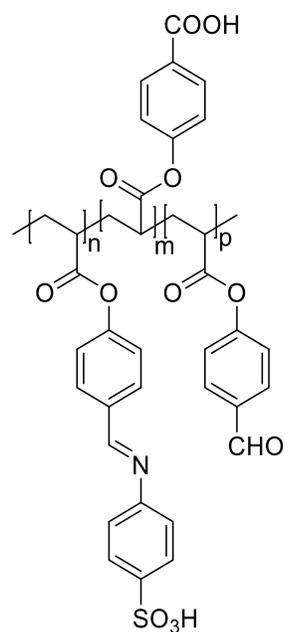
**Hexakis[4-(((2-sulfophenil)imino)metil)fenoxi]ciclotrifosfaceno 116**



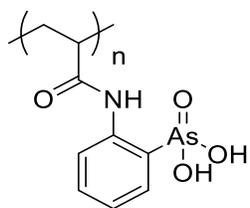
**2,2,4,6-tetrakis-[4-(((2-sulfophenil)imino)metil)fenoxi]-4,6-bis-[4-formilfenoxi]  
ciclotrifosfaceno 117**



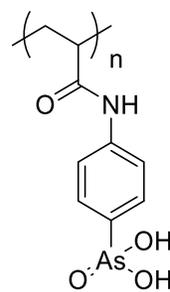
**Polielectrolito 118**



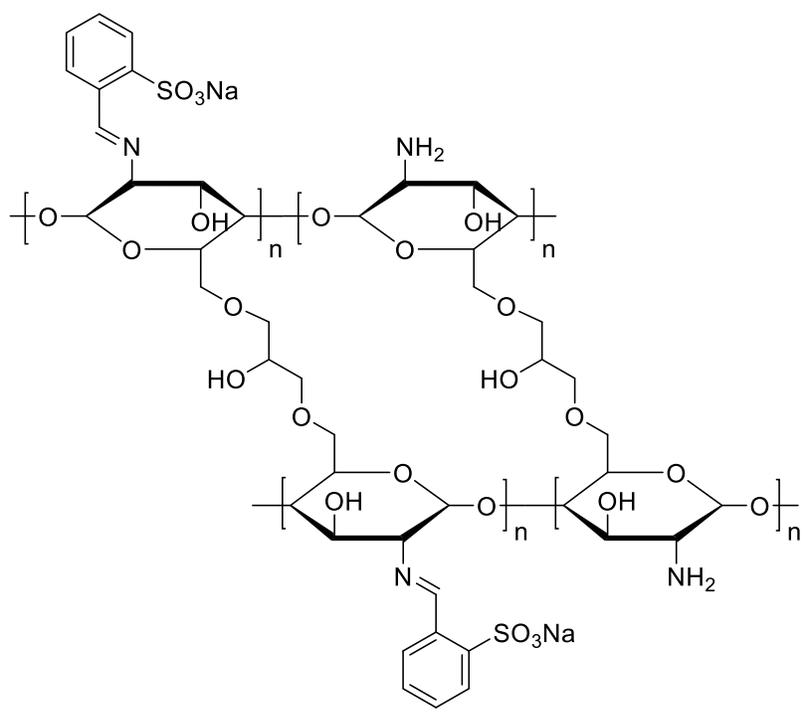
**Polielectrolito 119**



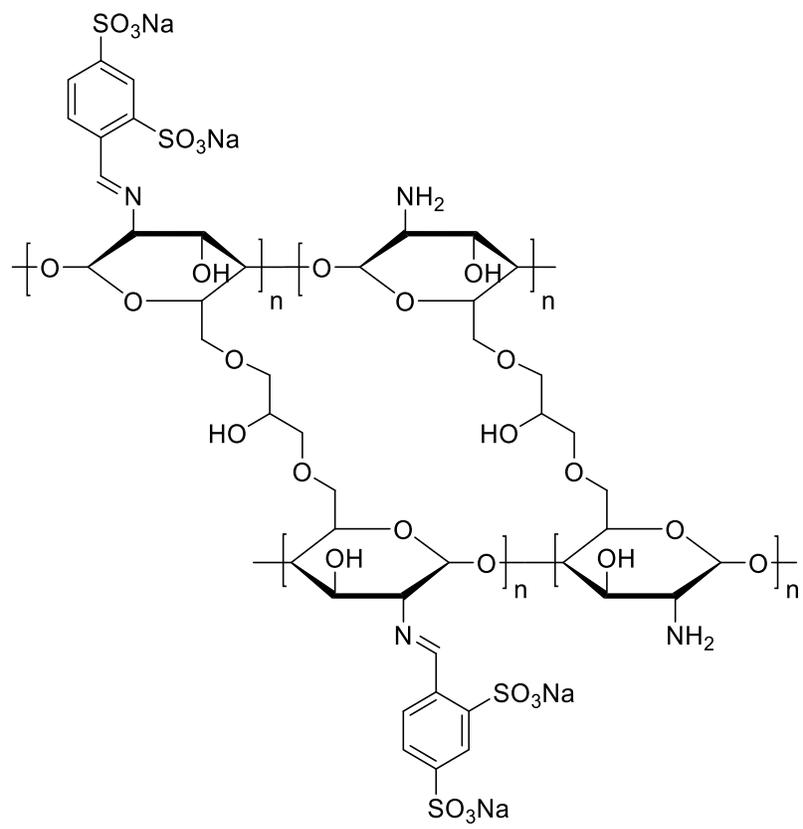
**Poli(ácido 2-acrilamidofenilarsónico) 120**



**Poli(ácido 4-acrilamidofenilarsónico) 121**



**Polielectrolito 123**



**Polielectrolito**

## ABREVIATURAS, SIMBOLOS Y ACRÓNIMOS

°C	Grado Celsius
<i>a</i>	Cantidad adsorbida
<i>a<sub>e</sub></i>	Cantidad adsorbida en el equilibrio
<b>A</b>	Absorbancia
<b>AB74</b>	Azul ácido 74
<b>AcOH</b>	Ácido acético
<b>Ac<sub>2</sub>O</b>	Anhídrido acético
<b>Ag</b>	Plata
<b>AIBN</b>	2,2'-azobisisobutironitrilo
<b>Au</b>	Oro
<b>BB3</b>	Azul básico 3
<b>BB9</b>	Azul básico 9
<b>BR18</b>	Rojo básico 18
<b>BV3</b>	Violeta básico 3
<b>BzCl</b>	Cloruro de benzoilo
<b>C</b>	Concentración
<i>C<sub>eq</sub></i>	Concentración de equilibrio
<i>C<sub>i</sub></i>	Concentración inicial
<i>C<sub>t</sub></i>	Concentración en el tiempo <i>t</i>
<b>cm</b>	Centímetro
<b>d</b>	Señal doble (en RMN)
<b>dd</b>	Señal doble de dobles (en RMN)
<b>DG1</b>	Verde directo 1
<b>D<sub>2</sub>O</b>	Óxido de deuterio
<b>dm</b>	Decímetro
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DMSO-<i>d</i><sub>6</sub></b>	Hexadeuterodimetilsulfóxido
<b>DQO</b>	Demanda química de oxígeno
<b>DT86</b>	Turquesa directo 86
<b>δ</b>	Desplazamiento químico
<b>E</b>	Potencial aplicado
<b>E<sub>ox</sub></b>	Potencial de oxidación
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	Trietilamina
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia de absorción infrarroja con transformada de Fourier
<b>h</b>	Hora
<b>Hz</b>	Hertz
<b>I</b>	Intensidad de corriente
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b><i>k</i><sub>2</sub></b>	Constante de velocidad de pseudo-segundo orden
<b><i>K<sub>L</sub></i></b>	Constante de Langmuir
<b>L</b>	Litro

$\lambda_{\max}$	Longitud de onda de máxima absorbancia
<b>m</b>	Masa
<b>m</b>	Señal múltiple (en RMN)
<b>M</b>	Molaridad
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>mg</b>	Miligramo
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>min</b>	Minuto
<b>mL</b>	Mililitro
<b>mmol</b>	Milimol
<b>mol</b>	Mol
<b>MeONa</b>	Metóxido de sodio
<b>MeSO<sub>3</sub>H</b>	Ácido metanosulfónico
<b>MΩ</b>	Megaohm
<b>μA</b>	Microamperio
<b>N</b>	Normalidad
<b>NH<sub>2</sub>NHBz</b>	Benzoilhidrazida
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	Punto de carga cero
<b>pK<sub>a</sub></b>	Producto de la constante de acidez
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>Py</b>	Piridina
<b>R<sub>L</sub></b>	Parámetro de equilibrio
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H
<b>RMN-<sup>13</sup>C</b>	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup> C
<b>RMN-<sup>31</sup>P</b>	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup> P
<b>RPS</b>	Resonancia del plasmón superficial
<b>ρ</b>	Resistividad
<b>s</b>	Señal simple (en RMN)
<b>SS</b>	Sólidos en suspensión
<b>t</b>	Tiempo
<b>TEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión
<b>T. de f.</b>	Temperatura de fusión
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>u. Pt-Co</b>	Unidades platino-cobalto
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible
<b>V</b>	Volumen
<b>V</b>	Volt

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de metales nobles sintetizadas en presencia de polielectrolitos.	10
<b>Figura 2.</b>	Espectro de FT-IR del monómero <b>78</b> .	40
<b>Figura 3.</b>	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del monómero <b>78</b> obtenido a 400 MHz en CDCl <sub>3</sub> .	41
<b>Figura 4.</b>	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del compuesto <b>78</b> obtenido a 100 MHz en CDCl <sub>3</sub> .	42
<b>Figura 5.</b>	Espectro de FT-IR del polímero <b>79</b> .	43
<b>Figura 6.</b>	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del polímero <b>79</b> obtenido a 400 MHz en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .	43
<b>Figura 7.</b>	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del polímero <b>79</b> obtenido a 100 MHz en acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> .	44
<b>Figura 8.</b>	Espectro de FT-IR del polielectrolito <b>80</b> .	45
<b>Figura 9.</b>	Espectro de FT-IR del compuesto <b>82</b> .	46
<b>Figura 10.</b>	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del compuesto <b>82</b> obtenido a 400 MHz en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .	46
<b>Figura 11.</b>	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del compuesto <b>82</b> obtenido a 100 MHz en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .	47
<b>Figura 12.</b>	Espectro de FT-IR del compuesto <b>83</b> .	48
<b>Figura 13.</b>	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del macroelectrolito <b>83</b> obtenido a 400 MHz en D <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> anhidro.	49
<b>Figura 14.</b>	Evolución temporal del espectro de UV-Vis de las nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito <b>80</b> .	50
<b>Figura 15.</b>	Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito <b>80</b> y su histograma de distribución de tamaño.	51
<b>Figura 16.</b>	Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el macroelectrolito <b>83</b> .	52
<b>Figura 17.</b>	Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito <b>83</b> y su histograma de distribución de tamaño.	53
<b>Figura 18.</b>	Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polielectrolito <b>80</b> .	54
<b>Figura 19.</b>	Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito <b>80</b> y su histograma de distribución de tamaño.	55
<b>Figura 20.</b>	Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el macroelectrolito <b>83</b> .	56
<b>Figura 21.</b>	Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el macroelectrolito <b>83</b> .	57
<b>Figura 22.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los polielectrolitos a) <b>85</b> y b) <b>86</b> .	61
<b>Figura 23.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los polielectrolitos a) <b>87</b> y b) <b>88</b> .	62
<b>Figura 24.</b>	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del polielectrolito <b>89</b> .	62
<b>Figura 25.</b>	Espectros de FT-IR de compuestos con grupos 1,3,4-oxadiazol.	63
<b>Figura 26.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los compuestos a) <b>92</b> y b) <b>93</b>	65
<b>Figura 27.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los compuestos a) <b>94</b> y b) <b>95</b> .	66

<b>Figura 28.</b>	Evolución temporal de espectros de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con a) <b>85</b> , b) <b>88</b> , y c) <b>93</b> .	68
<b>Figura 29.</b>	Nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito a) <b>85</b> , b) <b>88</b> y c) <b>93</b> .	69
<b>Figura 30.</b>	Histogramas de distribución de tamaño de nanopartículas de Au estabilizadas con a) <b>85</b> , b) <b>88</b> y c) <b>93</b> .	71
<b>Figura 31.</b>	Voltamperograma del polielectrolito <b>85</b> .	72
<b>Figura 32.</b>	Evolución temporal de espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con a) <b>85</b> , b) <b>87</b> , c) <b>88</b> , d) <b>89</b> , e) <b>94</b> y f) <b>95</b> .	73
<b>Figura 33.</b>	Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con a) <b>85</b> , b) <b>87</b> , c) <b>88</b> , d) <b>89</b> , e) <b>93</b> y f) <b>95</b> .	74
<b>Figura 34.</b>	Histogramas de distribución de tamaño de nanopartículas de Ag estabilizadas a) <b>85</b> , b) <b>87</b> , c) <b>88</b> , d) <b>89</b> , e) <b>93</b> , y f) <b>95</b> .	75
<b>Figura 35.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los polielectrolitos a) <b>96</b> y b) <b>97</b> (400 MHz, D <sub>2</sub> O+KOH).	79
<b>Figura 36.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los polielectrolitos a) <b>98</b> y b) <b>99</b> (400 MHz, D <sub>2</sub> O+KOH).	80
<b>Figura 37.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los polielectrolitos a) <b>100</b> y b) <b>101</b> (400 MHz, D <sub>2</sub> O+KOH)	81
<b>Figura 38.</b>	Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos a) <b>96</b> , b) <b>97</b> , c) <b>98</b> , d) <b>99</b> , e) <b>100</b> y f) <b>101</b> .	83
<b>Figura 39.</b>	Voltamperogramas de los polielectrolitos a) <b>96</b> , b) <b>97</b> , c) <b>98</b> , d) <b>99</b> , e) <b>100</b> y f) <b>101</b> .	83
<b>Figura 40.</b>	Nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos a) <b>96</b> , b) <b>97</b> , c) <b>98</b> , d) <b>99</b> , e) <b>100</b> y f) <b>101</b> .	87
<b>Figura 41.</b>	Histogramas de distribución de tamaño de nanopartículas de au estabilizadas con los polielectrolitos a) <b>96</b> , b) <b>97</b> , c) <b>98</b> , d) <b>99</b> , e) <b>100</b> y f) <b>101</b> .	88
<b>Figura 42.</b>	Espectros de FT-IR de los polielectrolitos obtenidos por modificación química del quitosano.	96
<b>Figura 43.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los polielectrolitos <b>104</b> y <b>105</b> .	97
<b>Figura 44.</b>	Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de au estabilizadas con el polielectrolito <b>104</b> .	98
<b>Figura 45.</b>	Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito <b>104</b> y su histograma de distribución de tamaño.	100
<b>Figura 46.</b>	Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de au estabilizadas con el polielectrolito <b>105</b> .	101
<b>Figura 47.</b>	Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito <b>105</b> .	102
<b>Figura 48.</b>	Evolución temporal de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polielectrolito <b>104</b> .	104
<b>Figura 49.</b>	Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito <b>104</b> y su histograma de distribución de tamaño.	105
<b>Figura 50.</b>	Evolución temporal de nanopartículas de Ag estabilizadas con polielectrolito <b>105</b> .	106

<b>Figura 51.</b>	Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito <b>105</b> y su histograma de distribución de tamaño.	107
<b>Figura 52.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz, D <sub>2</sub> O+KOH) de los polielectrolitos a) <b>106</b> y b) <b>107</b> .	120
<b>Figura 53.</b>	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del macroelectrolito <b>108</b> .	121
<b>Figura 54.</b>	Espectros de FT-IR del monómero <b>111</b> y del polímero <b>112</b> .	122
<b>Figura 55.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H del monómero <b>111</b> y del polímero <b>112</b> .	123
<b>Figura 56.</b>	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los polielectrolitos <b>113</b> y <b>114</b> .	124
<b>Figura 57.</b>	Nanopartículas de Au estabilizadas con: a) <b>106</b> a 912 h, b) <b>107</b> a 720 h y c) <b>109</b> a 696 h.	126
<b>Figura 58.</b>	Evolución de la solución de <b>108</b> y H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O durante los primeros 10 s de reacción.	127
<b>Figura 59.</b>	Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con <b>108</b> en medio acuoso.	127
<b>Figura 60.</b>	Nanoestructuras de Au estabilizadas con <b>108</b> en medio acuoso a las 24 h de reacción.	129
<b>Figura 61.</b>	Distribución de formas de nanoestructuras anisotrópicas estabilizadas con <b>108</b> .	130
<b>Figura 62.</b>	Patrón de DRX de nanopartículas de Au sintetizadas con el macroelectrolito <b>108</b> a las 24 h de reacción.	131
<b>Figura 63.</b>	Nanoestructuras de Au estabilizadas con <b>108</b> a las 170 h de reacción en DMF.	132
<b>Figura 64.</b>	Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito <b>115</b> .	133
<b>Figura 65.</b>	Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito <b>116</b> .	134
<b>Figura 66.</b>	Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito <b>117</b> .	135
<b>Figura 67.</b>	Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos <b>118</b> (izquierda) y <b>119</b> (derecha).	135
<b>Figura 68.</b>	(a) espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito <b>106</b> ; (b) histograma de distribución de tamaño; (c) y (d) imágenes de TEM de las nanopartículas a las 1200 h.	136
<b>Figura 69.</b>	(a) espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito <b>107</b> ; (b) histograma de distribución de tamaño; (c) y (d) imágenes de TEM de las nanopartículas a las 800 h.	137
<b>Figura 70.</b>	Voltamperogramas de los polielectrolitos con grupos ácido arsónico, barrido anódico a una velocidad de barrido de 0.1 v s <sup>-1</sup> en KCl 0.1 M.	134
<b>Figura 71.</b>	(a) perfiles de concentración de los colorantes BB9 y AB74. (b) gráficos cinéticos de pseudo-segundo orden para la adsorción de BB9 y AB74.	148
<b>Figura 72.</b>	Isotermas de adsorción de los colorantes BB9, BV3, BB3 Y AB74.	150
<b>Figura 73.</b>	Porcentajes de adsorción de colorantes en soluciones acuosas.	151
<b>Figura 74.</b>	Espectros de UV-Vis de las aguas residuales tratadas por coagulación-floculación.	153

<b>Figura 75.</b>	a) mejoramiento en la calidad del agua residual azul índigo y b) mejoramiento en la calidad del agua residual conteniendo negro reactivo.	155
<b>Figura 76.</b>	Espectros de FT-IR de los polielectrolitos entrecruzados <b>123</b> y <b>124</b> .	164
<b>Figura 77.</b>	Isotermas de adsorción de colorantes.	165
<b>Figura 78.</b>	Porcentajes de adsorción de colorantes en solución.	167
<b>Figura 79.</b>	Porcentajes de remoción de colorante en aguas residuales.	169
<b>Figura 80.</b>	Mejoramiento de la calidad de las aguas residuales textiles después del tratamiento por adsorción: a) DQO, b) color, c) sólidos suspendidos y d) pH.	171
<b>Figura 81.</b>	Espectro de FT-IR de <b>85</b> .	181
<b>Figura 82.</b>	Espectro de FT-IR de <b>86</b> .	181
<b>Figura 83.</b>	Espectro de FT-IR de <b>87</b> .	182
<b>Figura 84.</b>	Espectro de FT-IR de <b>88</b> .	182
<b>Figura 85.</b>	Espectro de FT-IR de <b>89</b> .	183
<b>Figura 86.</b>	Espectro de FT-IR de <b>91</b> .	183
<b>Figura 87.</b>	Espectro de FT-IR de <b>94</b> .	184
<b>Figura 88.</b>	Espectro de FT-IR de <b>95</b> .	184
<b>Figura 89.</b>	Espectro de FT-IR de <b>96</b> .	185
<b>Figura 90.</b>	Espectro de FT-IR de <b>97</b> .	185
<b>Figura 91.</b>	Espectro de FT-IR de <b>98</b> .	186
<b>Figura 92.</b>	Espectro de FT-IR de <b>99</b> .	186
<b>Figura 93.</b>	Espectro de FT-IR de <b>100</b> .	187
<b>Figura 94.</b>	Espectro de FT-IR de <b>101</b> .	187

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Características de nanopartículas de oro estabilizadas con polielectrolitos con grupos ácidos (3).	10
<b>Tabla 2.</b>	Potenciales de oxidación de los polielectrolitos <b>96-101</b> .	86
<b>Tabla 3.</b>	Potenciales de oxidación de polielectrolitos con grupos ácido arsónico.	139
<b>Tabla 4.</b>	Características de los colorantes estudiados.	144
<b>Tabla 5.</b>	Parámetros cinéticos de la adsorción de los colorantes BB9 y AB74.	148
<b>Tabla 6.</b>	Parámetros de Langmuir de los colorantes estudiados.	150
<b>Tabla 7.</b>	Características de las aguas residuales conteniendo colorantes negro reactivo y azul índigo antes y después del tratamiento por coagulación-floculación.	152
<b>Tabla 8.</b>	Características de los efluentes tratados por adsorción.	154
<b>Tabla 9.</b>	Características de los colorantes seleccionados.	161
<b>Tabla 10.</b>	Calidad de las aguas residuales textiles antes del tratamiento.	162
<b>Tabla 11.</b>	Parámetros de Langmuir de los colorantes seleccionados.	166
<b>Tabla 12.</b>	Cantidad adsorbida y porcentaje de adsorción de colorantes en soluciones acuosas.	168
<b>Tabla 13.</b>	Características de las aguas residuales al final del tratamiento.	170

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b>	Síntesis de polielectrolitos con grupos sulfonato y fosfonato mediante apertura de epóxidos.	4
<b>Esquema 2.</b>	Modificación química del poli(acrilonitrilo) mediante cicloadición 1,3-dipolar.	8
<b>Esquema 3.</b>	Modificación química del poli(cloruro de vinilo) mediante sustitución nucleofílica.	8
<b>Esquema 4.</b>	Modificación química mediante cicloadición [2+3].	8
<b>Esquema 5.</b>	Síntesis del quitosano.	11
<b>Esquema 6.</b>	Ruta de síntesis para la obtención de un polielectrolito con grupos tetrazol.	22
<b>Esquema 7</b>	Síntesis de hexakis[4-(tetrazol-5-il)fenoxi]ciclotrifosfaceno ( <b>87</b> ).	24
<b>Esquema 8.</b>	Síntesis de polielectrolitos con grupos 1,3,4-oxadiazol.	26
<b>Esquema 9.</b>	Modificación química del polielectrolito <b>80</b> .	27
<b>Esquema 10.</b>	Obtención de compuestos hexasustituídos con grupos 1,3,4-oxadiazol a partir del compuesto <b>90</b> .	30
<b>Esquema 11.</b>	Obtención de compuestos con grupos 1,3,4-oxadiazol a partir del macroelectrolito <b>83</b> .	31
<b>Esquema 12.</b>	Síntesis de polielectrolitos con grupos 1,3,4-tiadiazol: i) tiosemicarbazida, DMF; ii) FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, iii) Ac <sub>2</sub> O, Py; iv) anhídrido de ácido $\alpha$ -cloroacético; NaHCO <sub>3</sub> , 1,4-dioxano; v) 2-amino-1,3,4-tiadiazol, DMF.	35
<b>Esquema 13.</b>	Modificación química del quitosano con formilbencensulfonatos.	93
<b>Esquema 14.</b>	Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido arsónico: i) ácido <i>o</i> -arsanílico, DMF; ii) ácido <i>o</i> -arsanílico, MeSO <sub>3</sub> H; DMF; iii) ácido <i>p</i> -arsanílico, DMF.	111
<b>Esquema 15.</b>	Síntesis de macroelectrolitos con grupos ácido arsónico: i) ácido <i>o</i> -arsanílico, DMF; ii) ácido <i>p</i> -arsanílico.	112
<b>Esquema 16.</b>	Modificación química del poli(ácido <i>p</i> -acrilamidobenzoico).	114
<b>Esquema 17.</b>	Entrecruzamiento de polielectrolitos obtenidos por modificación química del quitosano.	160

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>ANEXO I</b>	Espectros de FT-IR.	188
<b>ANEXO II</b>	Portadas de artículos publicados.	195

# **CAPÍTULO 1**

## **Marco teórico**

## 1.1 Polielectrolitos

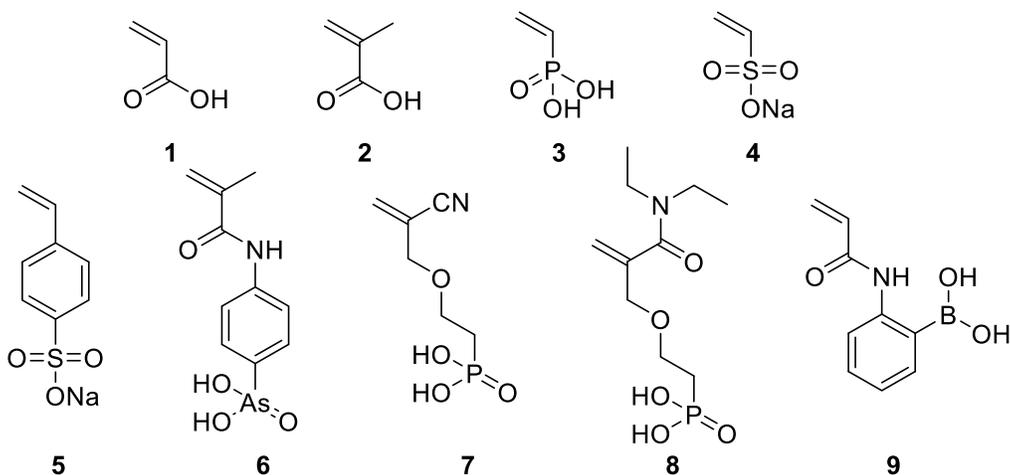
Los polielectrolitos son polímeros con grupos ionizables unidos covalentemente, los cuales al disolverse en un solvente de polaridad elevada se disocian formando una cadena polimérica cargada eléctricamente rodeada de contraiones [1]. Los polielectrolitos poseen un comportamiento fisicoquímico en solución muy diferente al de los polímeros no electrolitos. Esto se debe al establecimiento de fuerzas intermoleculares de largo alcance que tienen una repercusión directa sobre las propiedades fisicoquímicas como la viscosidad, la presión osmótica y el radio de giro [2].

Existe una amplia gama de polielectrolitos, y estos pueden ser clasificados por su origen en naturales, sintéticos y semisintéticos. Según la carga eléctrica de los grupos iónicos en los polielectrolitos, estos pueden clasificarse en policationes, polianiones o polianfolitos [3]. La mayoría de los polielectrolitos catiónicos, están basados en grupos amino o iones amonio [4]. Además de las aminas y sus derivados, la literatura describe la síntesis de polielectrolitos catiónicos que contienen otros heteroiones, tales como el fosfonio, sulfonio, boronio, cobaltocenio, imidazolio y piridinio [5]. Los grupos iónicos más comunes en los polianiones son los carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos y fosfonatos, los cuales se caracterizan por sus valores de  $pK_a$  relativamente bajos [2]. Finalmente, los polianfolitos son aquellos polielectrolitos que dentro de una misma cadena polimérica contienen grupos aniónicos y catiónicos. Los polianfolitos pueden ser sintetizados mediante la copolimerización de monómeros aniónicos y catiónicos en forma individual, o bien mediante la homopolimerización de monómeros zwitteriónicos [2].

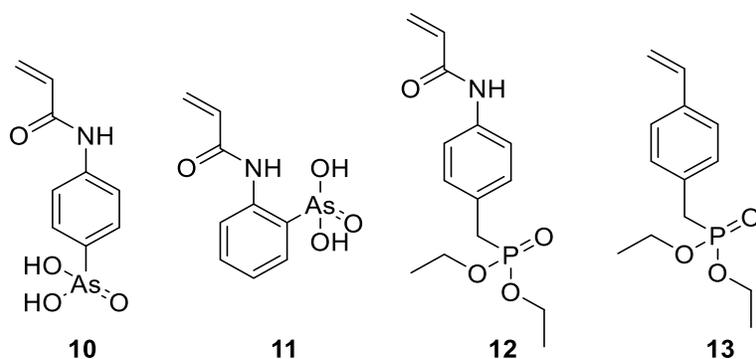
Actualmente, la principal motivación para el diseño y síntesis de nuevos polielectrolitos es conferir propiedades típicas de los polielectrolitos como el carácter hidrofílico, la capacidad de intercambio iónico y las interacciones intermoleculares de largo alcance a diferentes polímeros funcionales. Debido a sus propiedades en solución y de superficie, los polielectrolitos poseen una gama de aplicaciones muy diversa. Entre ellas se encuentran las membranas de conducción protónica [6-8], membranas para ultrafiltración de iones [9], adsorción de colorantes [10, 11] y la estabilización de nanoestructuras. Además, el carácter hidrofílico de los polielectrolitos permite su uso como materiales superabsorbentes [12, 13] y como surfactantes útiles en el crecimiento controlado de cristales [14]. Las

aplicaciones de interés para el desarrollo del presente trabajo son la estabilización de nanopartículas metálicas coloidales y la remoción de colorantes textiles.

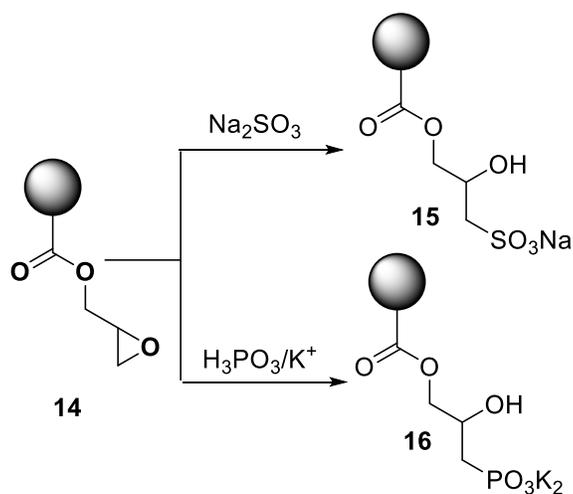
Generalmente, la síntesis de monómeros electrolitos resulta complicada debido a que muchas reacciones químicas no son factibles en presencia de grupos ionógenos (ácidos o básicos). La síntesis de estos monómeros requiere frecuentemente el uso de solventes de polaridad elevada, muchos de los cuales son solventes próticos como el agua o los alcoholes. Estos solventes pueden participar de forma competitiva en algunas reacciones químicas disminuyendo el rendimiento del producto de interés [5]. No obstante, la síntesis de monómeros electrolitos es factible y algunos de ellos son de uso comercial como el ácido acrílico (1), el ácido metacrílico (2), el ácido vinilfosfónico (3), el vinilsulfonato de sodio (4) y el estirensulfonato de sodio (5). Además, recientemente en la literatura se describe la síntesis de monómeros que contienen otros grupos ionógenos como el ácido *p*-metacrilamidofenilarsónico (6) [15], el ácido (2-((2-cianoalil)oxi)etil)fosfónico (7), el ácido (2-((2-dietilcarbamoil)alil)oxi)etil)fosfónico (8) y el ácido *o*-acrilamidofenilborónico (9) [16].



Por otra parte, Herrera-González et al., ha sintetizado diferentes monómeros para la síntesis de polielectrolitos. Entre ellos se encuentran los monómeros ácidos *p*- y *o*-acrilamidofenilarsónico (10) y (11) [17], así como monómeros con grupos como el 4-acrilamidobencilfosfonato de dietilo (12) y el 4-vinilbencilfosfonato de dietilo (13) [18], los cuales son precursores de polielectrolitos con grupos ácido fosfónico.



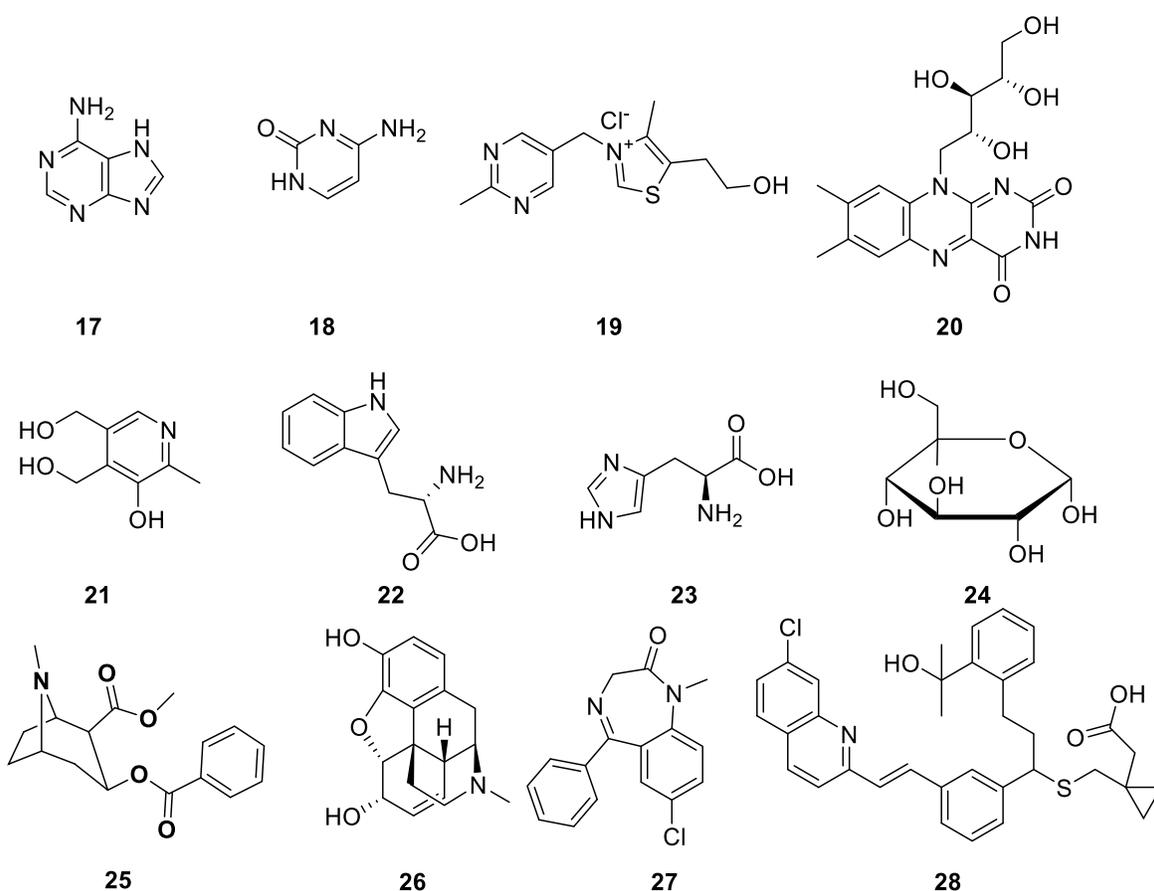
Las limitaciones encontradas en la síntesis de polielectrolitos a partir de monómeros electrolitos, pueden ser superadas a través de la modificación química de polímeros, en donde los grupos iónicos son introducidos como paso final de la ruta sintética [5]. En la literatura se describe la aplicación de diferentes reacciones químicas para la obtención de polielectrolitos mediante modificación química de polímeros. Por ejemplo, en los polímeros que contienen epóxidos como grupos pendientes (**14**), puede realizarse la apertura del anillo con sulfito de sodio o bien con ácido fosfórico en presencia de una sal de potasio para obtener los respectivos polielectrolitos con grupos sulfonato (**15**) y fosfonato (**16**) (véase el esquema 1) [19].



**Esquema 1.** Síntesis de polielectrolitos con grupos sulfonato y fosfonato mediante apertura de epóxidos.

## 1.2. Polielectrolitos con grupos heterocíclicos

Los heterociclos son compuestos cíclicos en los que uno o más carbonos del anillo han sido remplazados por heteroátomos. Muchos de los compuestos fisiológicamente activos deben sus propiedades biológicas a la presencia de heteroátomos, principalmente en forma de heterociclos. También, la mayoría de los productos naturales son compuestos heterocíclicos, entre ellos se encuentran las bases del ADN como la adenina (17) y la citosina (18); algunas vitaminas como la tiamina (19), la riboflavina (20) y la piridoxina (21); algunos aminoácidos como el triptófano (22) y la histidina (23), los carbohidratos como la glucosa (24), etc. Los heterociclos también se encuentran en la industria farmacéutica. Ejemplo de ello son diversas drogas como la cocaína (25) y la morfina (26). Así como algunos fármacos como el diazepam (27) y el montelukast (28).

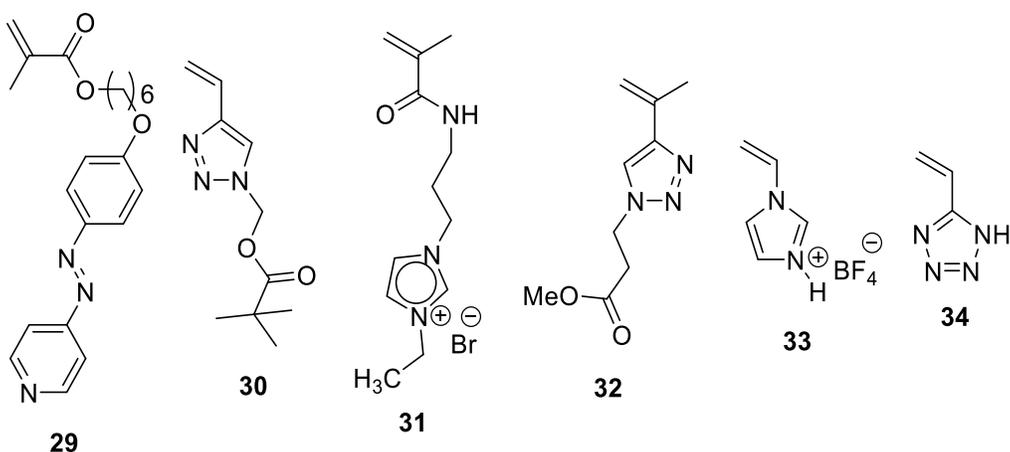


Los compuestos heterocíclicos se dividen en dos grupos: heterociclos no aromáticos y heterociclos aromáticos. En general, la reactividad y propiedades químicas de los

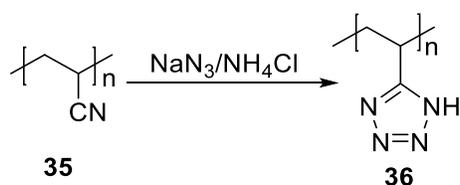
compuestos heterocíclicos no aromáticos son muy similares a las de aquellos compuestos no cíclicos que poseen grupos funcionales comunes como amina, amida, éter, éster, etc. Los compuestos heterocíclicos aromáticos poseen propiedades químicas características de los compuestos aromáticos, a las cuales se suman las propiedades conferidas por el heteroátomo presente.

Debido a la presencia de pares electrónicos libres en los heteroátomos, los compuestos heterocíclicos son usados ampliamente en química de coordinación como ligantes bi- y tri-dentados. En la ciencia de materiales han mostrado aplicación en la síntesis de polímeros y optoelectrónica, en cristales líquidos y polímeros ferroeléctricos. Finalmente, las propiedades de acidez, basicidad y anfoterismo de algunos heterociclos son de interés para el diseño y síntesis de nuevos polielectrolitos. Debido al carácter coordinativo de los polímeros con grupos heterocíclicos estos pueden ser aplicados como agentes estabilizantes de nanopartículas en soluciones coloidales.

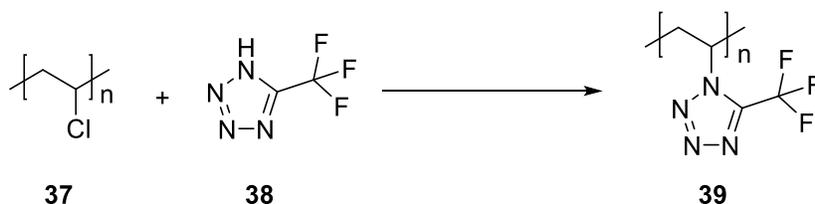
Los polielectrolitos con grupos heterocíclicos recientemente han sido empleados como materiales anhidros para conducción protónica, los cuales pueden ser aplicados a celdas de combustible, sensores de hidrógeno, dispositivos electroquímicos y supercapacitores (20). La literatura describe la síntesis de diversos polielectrolitos a partir de monómeros con grupos heterocíclicos como el metacrilato de 6-(4-(piridin-4-ildiazenil)fenoxi)hexilo (**29**), el pivalato de (4-vinil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)metilo (**30**), el bromuro de 3-etil-1-(3-metacrilamidopropil)-1*H*-imidazol-3-io (**31**), el propanoato de 3-(4-(prop-1-en-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)metilo (**32**), el tetrafluoroborato de 1-vinil-1*H*-imidazol-3-io (**33**) y el 5-vinil-1*H*-tetrazol (**34**) [20].



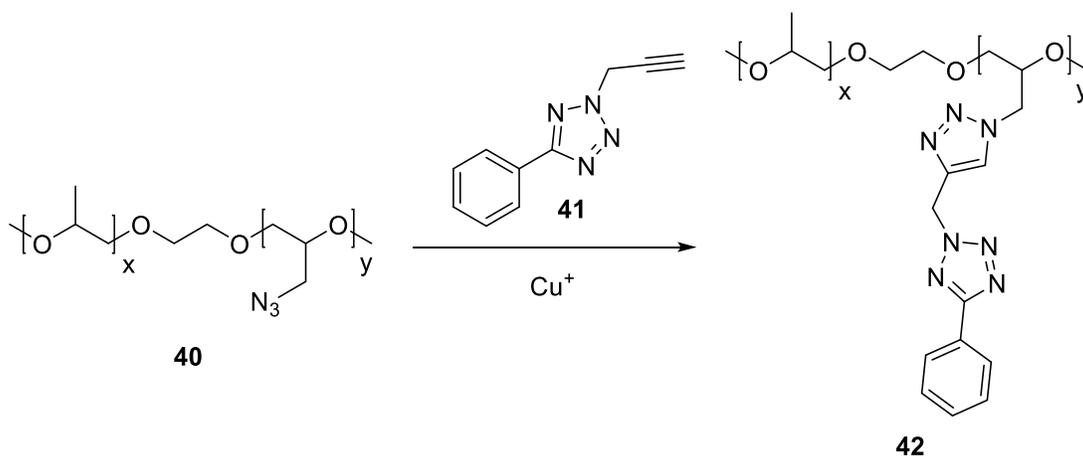
Además de las reacciones de homopolimerización y copolimerización, la modificación química de polímeros es una estrategia que también puede ser aplicada a la síntesis de polímeros con grupos heterocíclicos. Esta metodología permite superar las limitaciones encontradas en la síntesis de monómeros con grupos heterocíclicos debido a que muchas reacciones orgánicas no son factibles por la presencia de los heterociclos, así como la baja tendencia a la polimerización observada en diversos monómeros con grupos heterocíclicos como los vinilazoles [21]. Por ejemplo, en la literatura se ha reportado la modificación química del poliacrilonitrilo (**35**) para obtener el polivinil tetrazol (**36**) (véase el esquema 2) mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar [21]. También se ha reportado la síntesis de polímeros con grupos heterocíclicos mediante reacciones de sustitución nucleofílica (véase el esquema 3). Por ejemplo, se ha sintetizado el poli(5-(trifluorometil)-1-vinil-tetrazol) (**39**) mediante una reacción de sustitución nucleofílica entre el 5-(trifluorometil)-1*H*-tetrazol (**38**) y el poli(cloruro de vinilo) (**37**). Además, la síntesis de heterociclos mediante reacciones tipo “click” también puede ser aplicada en la síntesis de polielectrolitos con grupos heterocíclicos. Por ejemplo, el polímero con grupos pendientes azido (**40**) puede reaccionar con el alquino (**41**) para obtener el polímero modificado con anillos triazólicos (**42**) (véase el esquema 4).



**Esquema 2.** Modificación química del poliacrilonitrilo mediante cicloadición 1,3-dipolar.



**Esquema 3.** Modificación química del poli(cloruro de vinilo) mediante sustitución nucleofílica.



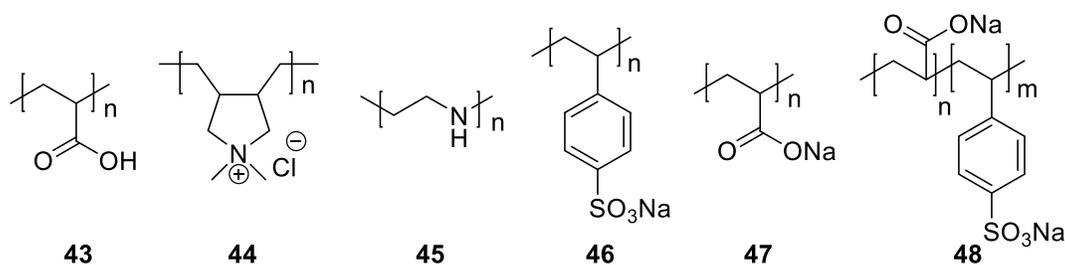
**Esquema 4.** Modificación química mediante cicloadición [2+3].

### 1.3. Estabilización de nanopartículas metálicas

#### 1.3.1. Estabilización de nanopartículas metálicas con polielectrolitos

La estabilización contra la agregación de dispersiones de nanopartículas requiere la presencia de una barrera energética entre las nanopartículas, que evite su acercamiento hasta distancias donde las fuerzas de Van de Waals son fuertes. Existen dos mecanismos generales que actúan en la estabilización de nanopartículas. El primero es la estabilización electrostática, basado en la separación de cargas por la formación de una doble capa eléctrica que induce la repulsión entre nanopartículas. El segundo mecanismo es la estabilización estérica que ocurre

cuando una cadena polimérica se adsorbe en la superficie de una nanopartícula creando una barrera física que impide el acercamiento a otras nanopartículas [22]. Los polielectrolitos son capaces de estabilizar nanopartículas metálicas mediante ambos mecanismos [23], lo cual confiere al sistema coloidal una estabilidad particularmente alta. Además de ser buenos estabilizantes, algunos polielectrolitos también pueden actuar como agentes reductores. Algunos polielectrolitos útiles en la síntesis de nanopartículas son el ácido poliacrílico (**43**), el poli(cloruro de dialildimetilamonio) (**44**), la polietilenimina (**45**), el poli(estirensulfonato de sodio) (**46**), el poli(acrilato de sodio) (**47**) y el poli(estirensulfonato-co-acrilato de sodio) (**48**) [24].



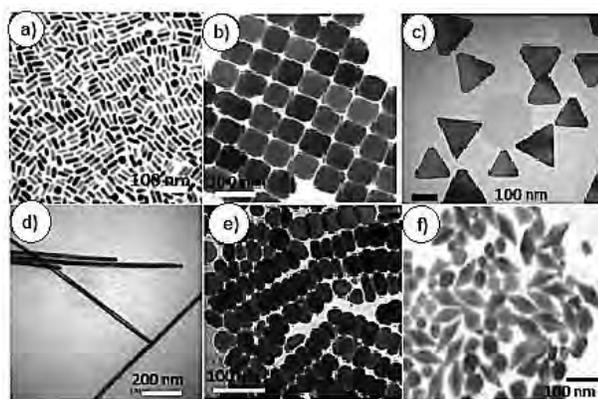
De este modo, la síntesis y estabilización de nanopartículas con polielectrolitos constituye una estrategia de sumo interés para la química verde, debido a que los polielectrolitos permiten suprimir el uso de otros agentes reductores, que implican un riesgo ambiental y operacional.

En cuanto al control de tamaño, la literatura describe la síntesis de nanopartículas metálicas empleando polielectrolitos obteniéndose nanopartículas con tamaños sumamente pequeños, incluso por debajo de los 10 nm. Algunos ejemplos se enlistan en la **tabla 1**.

**Tabla 1.** Características de nanopartículas de oro estabilizadas con polielectrolitos con grupos ácidos [3].

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

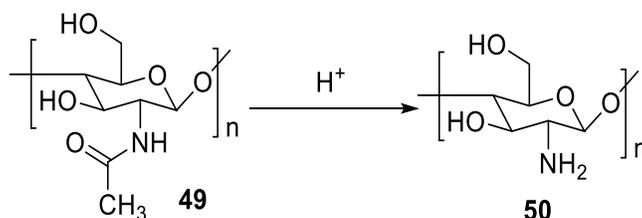
Finalmente, los polielectrolitos también permiten obtener control sobre la forma de las nanopartículas. De acuerdo a la literatura, es muy común obtener nanopartículas metálicas con forma esférica o semiesférica; sin embargo, la literatura también describe la obtención de nanopartículas con anisotropía geométrica, tales como cilindros, prismas, dodecaedros y decaedros empleando polielectrolitos como agentes estabilizadores (Figura 1) [25, 26].



**Figura 1.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de metales nobles sintetizadas en presencia de polielectrolitos [26].

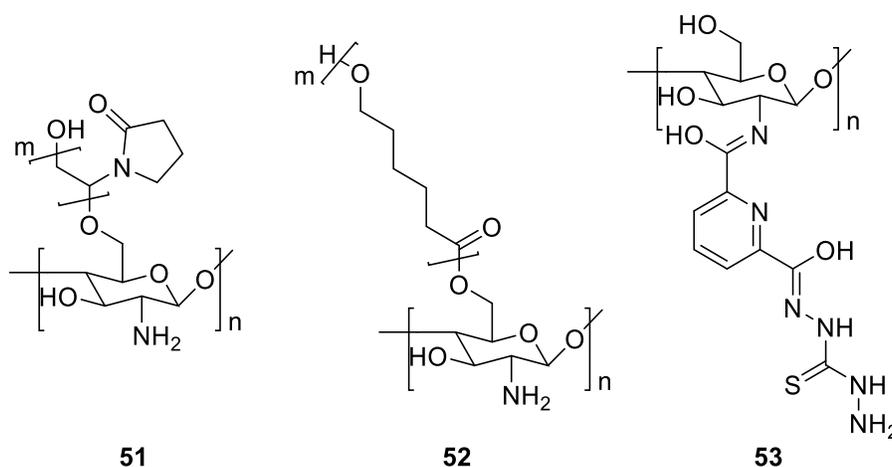
García Serrano et al., ha estudiado la aplicación de polielectrolitos con el grupo ácido arsónico en la síntesis de nanopartículas metálicas. Los estudios realizados muestran que los diferentes polielectrolitos con grupos ácido arsónico [17] son capaces de realizar la reducción

de los iones  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  y estabilizar las nanopartículas metálicas, las cuales son obtenidas con tamaño y forma controlados. Herrera-González et al. ha reportado la aplicación de polielectrolitos con el grupo ácido sulfónico en posición *orto* y *para* sintetizados por modificación química de un polímero sintético. El estudio mostró que los polielectrolitos con el grupo ácido sulfónico reducen los iones  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  y estabilizan las nanopartículas de Au y Ag en soluciones coloidales. En ambos casos se obtuvieron nanopartículas cuasi-esféricas que permanecieron estables en las soluciones coloidales por varios meses. Una de las principales ventajas de estos polielectrolitos es que la reducción se realiza a temperatura ambiente en medio acuoso. [27]. La síntesis verde de nanopartículas metálicas tiene por objetivo disminuir los riesgos ambientales y farmacéuticos asociados al uso de sustancias tóxicas como reductores, estabilizadores y disolventes. Para ello, se ha hecho énfasis en el uso de solventes, agentes reductores y materiales estabilizantes no tóxicos. Por esta razón se han estudiado diferentes sustancias de origen biológico como agentes reductores o estabilizadores. Una de las alternativas para la síntesis verde de nanopartículas metálicas es la reducción y estabilización de nanopartículas metálicas empleando polisacáridos [28]. Particularmente, el quitosano ha mostrado ser un buen agente reductor y estabilizador para la síntesis de nanopartículas de diversos metales. El quitosano (**50**), es un polímero semisintético obtenido a partir de la desacetilación de la quitina (**49**) (véase el esquema 5). La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza y se encuentra presente en el exoesqueleto de diversos artrópodos y crustáceos, así como en las paredes celulares de diferentes hongos. El quitosano es un polisacárido apropiado para la síntesis verde de nanopartículas metálicas por ser un polímero de origen natural. Finalmente, el quitosano es un polímero soluble en soluciones acuosas diluidas de ácido acético, es biodegradable y biocompatible, características que son deseables para la síntesis verde de nanopartículas metálicas.



**Esquema 5.** Síntesis del quitosano.

Diversos autores han reportado que el quitosano es capaz de actuar como agente reductor y estabilizador en la síntesis de nanopartículas de Au y Ag [29-34]. Además, el quitosano también es capaz de estabilizar nanopartículas de Pd, Cu, Pt y Ru obteniéndose control sobre la forma y tamaño de nanopartículas [35-37]. Sin embargo, diversos estudios sobre la estabilización de nanopartículas metálicas con diferentes derivados del quitosano (51-53) obtenidos por modificación química de este polímero, han encontrado una mejora en la capacidad de estabilización con la incorporación de diferentes grupos funcionales sobre este polímero [38, 39].



#### 1.4. Adsorción de colorantes textiles con polielectrolitos

Se estima que sólo el 0.03% del agua del planeta se encuentra disponible para el consumo humano y debido al uso inapropiado de este recurso las fuentes disponibles del mismo tienden a agotarse [40]. La industria textil es una de las más grandes consumidoras de agua en el mundo. Los efluentes provenientes de esta industria contienen diferentes tipos de colorantes además de otros compuestos empleados como auxiliares del proceso de teñido. Por consecuencia, los efluentes de la industria textil poseen valores de color, demanda química oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno y turbidez elevados. La descarga directa de estos efluentes sobre cuerpos de agua tales como ríos y lagos genera diversos efectos negativos sobre la flora y la fauna [41, 42].

Los colorantes no pueden ser biodegradados debido a que los productos de descomposición son altamente tóxicos para los organismos vivos. Por esta razón, diferentes

métodos han sido empleados para la remoción de colorantes textiles, entre ellos se encuentran la coagulación-floculación, la ozonación, la electrocoagulación, la filtración en membranas y la adsorción [43]. La adsorción es uno de los métodos más usados para la remoción de colorantes textiles debido a su bajo costo y facilidad de operación. El carbón activado es el material más ampliamente utilizado como adsorbente en el tratamiento de agua residual textil debido a su eficiencia y bajo costo [44]. Diversos materiales han sido estudiados como alternativas que puedan sustituir al carbón activado en la adsorción de colorantes textiles. Diferentes “adsorbentes no convencionales” han sido preparados a partir de desechos y/o materiales naturales y estudiados como adsorbentes de colorantes textiles. Sin embargo, las capacidades de adsorción observadas en materiales como la cáscara de arroz ( $40.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), la cáscara de avena ( $38.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), la piel de plátano ( $20.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) el caolín ( $20.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), la piel de naranja ( $18.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), la cenizas vegetales ( $12.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y los nanocristales de celulosa ( $118 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [45], hace que su uso en el tratamiento de aguas residuales sea poco atractivo, aun cuando su costo sea sumamente bajo [46]. Los materiales poliméricos al igual que el carbón activado también se han utilizado en la remoción de colorantes textiles. Debido a la amplia gama de funcionalidades químicas que poseen y a la facilidad con que pueden ser regenerados [47, 48]. Particularmente, el campo electrostático generado en torno a las cadenas de polielectrolitos resulta en la atracción de una gran variedad de moléculas orgánicas e inorgánicas [49]. Esto hace de los polielectrolitos materiales útiles como materiales adsorbentes, como es el caso del quitosano [50, 51]. Diversos estudios han mostrado que diferentes polielectrolitos poseen capacidades de adsorción superiores a las observadas en los “adsorbentes no convencionales” antes mencionados. Estudios realizados sobre el ácido polimetacrílico muestran que este posee una capacidad de adsorción de  $169.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en la adsorción del azul de metileno [52] y de  $102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en la adsorción del amarillo básico 28 [53]. La literatura también reporta el uso de la poli(epiclorohidrina-dimetilamina) como material adsorbente, observándose una capacidad de adsorción máxima de  $68.60$  en la adsorción de azul reactivo K-GL [54]. Kaner reportó la síntesis de polielectrolitos con grupos ácido sulfónico cuya capacidad de adsorción de diferentes colorantes catiónicos oscila entre  $100$  y  $160 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [55]. De este modo, puede observarse que los polielectrolitos constituyen una buena alternativa como materiales adsorbentes útiles en la remoción de colorantes textiles.

No obstante, es importante mencionar que los estudios de adsorción de colorantes realizados con resinas de intercambio iónico comerciales como la Pall-SB6407, la Whatman-DE81 mostraron que estas resinas poseen capacidades de adsorción inferiores a  $32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en la adsorción de los colorantes azul cibacron 3GA y rojo cibacron 3BA [56]. Además, otros polielectrolitos basados en monómeros comerciales han mostrado una capacidad de adsorción limitada. Se ha reportado que los copolímeros poli(ácido acrílico-co-acrilamida-co-metacrilato de metilo) presentan una capacidad de adsorción de cristal violeta de  $35.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [57]. La capacidad de adsorción de una red interpenetrada de poli(ácido acrílico-co-acrilamida-co-ácido metacrílico) y amilasa para el cristal violeta fue de  $28.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [57]. Por lo tanto, el diseño y síntesis de nuevos polielectrolitos para su aplicación como materiales adsorbentes constituye una línea de investigación importante en el desarrollo de materiales útiles en la remoción de contaminantes presentes en el agua.

Además de su buena capacidad de adsorción, los polielectrolitos son materiales que pueden ser regenerados con facilidad sin pérdida de sus propiedades adsorptivas. Por ejemplo, Coskun reportó la síntesis de hidrogeles a partir de monómeros que contienen grupos sulfónico y carboxílico, los cuales no presentan pérdida de su capacidad adsorptiva de azul de metileno después de 10 ciclos de adsorción y desorción [58]. De este modo, los polielectrolitos constituyen una buena alternativa como materiales adsorbentes gracias a su buena capacidad de adsorción y posibilidad de regeneración.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

De acuerdo con los antecedentes expuestos, en este trabajo de tesis se plantea como objetivo sintetizar nuevos polielectrolitos que contengan grupos sulfonato y heterociclos mediante modificación química de polímeros sintéticos y del quitosano para su aplicación en dos procesos de intercambio iónico; formación y estabilización de nanopartículas coloidales de Au y Ag y la remoción de colorantes textiles en efluentes residuales.

### Objetivos particulares

- Sintetizar polielectrolitos con grupos pendientes heterocíclicos 1*H*-tetrazol, 1,3,4-oxadiazol y 1,3,4-tiadiazol y aplicarlos como agentes reductores y/o estabilizadores en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au y Ag, para evaluar el efecto de la naturaleza del grupo heterocíclico sobre la reacción de reducción y sobre la forma, tamaño y estabilidad de las nanopartículas.
- Realizar la modificación química del quitosano con formilbencensulfonatos para obtener polianfolitos con grupos amino y sulfonato para utilizarlos como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis y estabilización de nanopartículas coloidales de Au y Ag y evaluar el efecto de la posición de los grupos ionógenos (sustituidos en posición 2 y 2,4) sobre la forma y tamaño de las nanopartículas.
- Sintetizar polielectrolitos con grupos aniónicos -AsO(OH)<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>H en posiciones *orto* y *para* y aplicarlos como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis y estabilización de nanopartículas coloidales de Au y Ag, para evaluar el efecto de la posición de los sustituyentes aniónicos de los polielectrolitos sobre la forma de las nanopartículas y las propiedades de agente reductor de los polielectrolitos.
- Utilizar polielectrolitos aniónicos con grupos tetrazol como adsorbentes y floculantes para la remoción de colorantes textiles presentes en soluciones acuosas y aguas residuales, evaluando el efecto del peso molecular sobre la mejora en la calidad del agua tratada.
- Utilizar polianfolitos semisintéticos derivados del quitosano como materiales adsorbentes para la remoción de colorantes textiles presentes en soluciones acuosas

y aguas residuales, evaluando el efecto del carácter ácido o básico de la superficie sobre la capacidad adsortiva de los materiales.

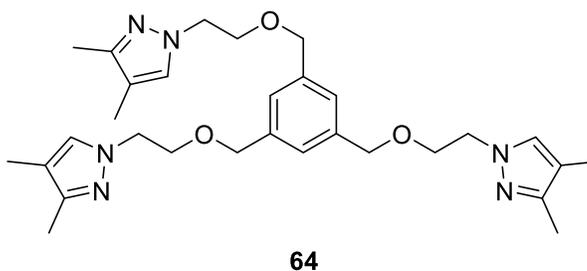
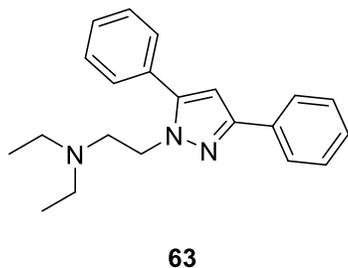
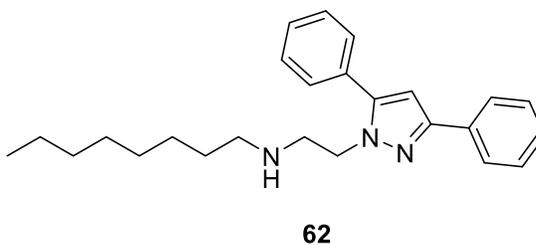
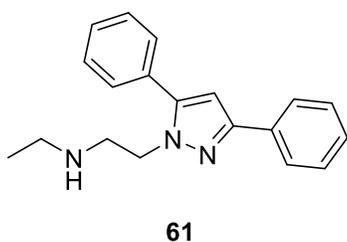
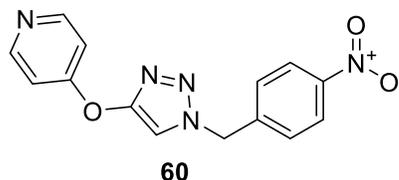
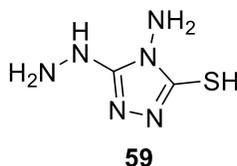
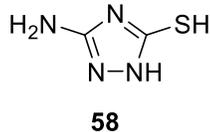
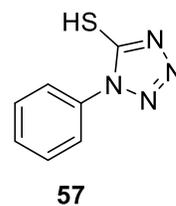
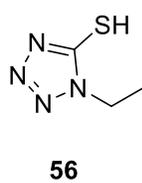
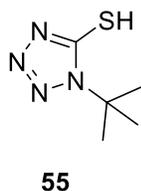
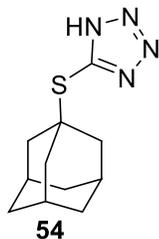
# **CAPÍTULO 2**

## **Estabilización de nanopartículas de Au y Ag con polielectrolitos con grupos heterocíclicos**

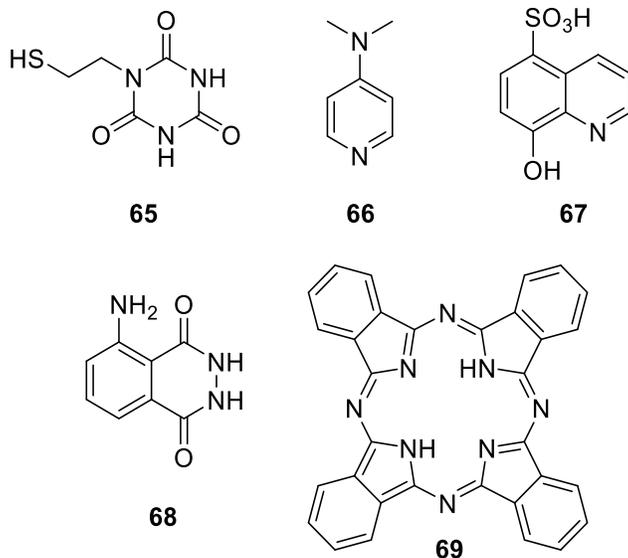
## 2.1. Antecedentes

La interacción establecida entre las nanopartículas metálicas y muchas de las moléculas empleadas como agentes estabilizantes, encuentra sus principios en la química de coordinación. Las moléculas de los agentes estabilizantes interactúan individualmente con los átomos de la superficie de las nanopartículas de una forma similar a la formación de complejos metálicos. Por lo tanto, una característica común en muchas de las sustancias empleadas como estabilizantes es la presencia de al menos un átomo que contenga pares electrónicos libres [59]. Los compuestos heterocíclicos contienen heteroátomos en su estructura y se ha reportado el uso de diferentes heterociclos nitrogenados, azufrados y nitrogenado-azufrados como estabilizadores de nanopartículas metálicas.

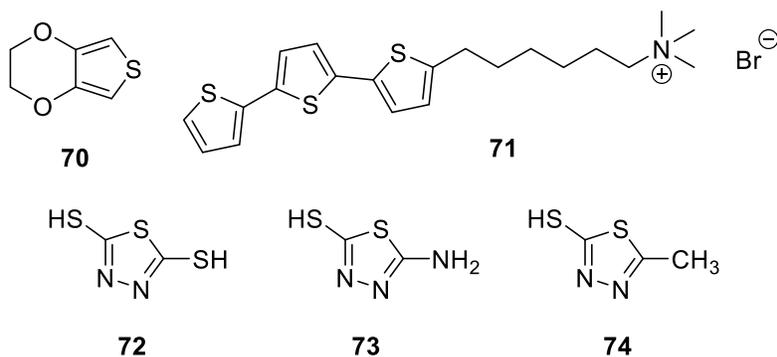
Entre los heterociclos nitrogenados, se han aplicado diferentes tipos de azoles, como los tetrazoles, triazoles y pirazoles. Los tetrazoles **54-57** son capaces de estabilizar nanopartículas de Au, Ag, Pd y Pt en soluciones coloidales [60, 61]. También, se han empleado los triazoles **58-60** en la estabilización de nanopartículas de Au las cuales son aplicadas en el análisis colorimétrico de iones metálicos [62, 63]. Los pirazoles **61-63** actúan como agentes reductores de iones  $\text{Au}^{3+}$  y como estabilizadores de nanopartículas de Au. Mientras que el pirazol **64** ha sido aplicado en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Pd con tamaño de 5 nm [64].



Además de los azoles antes mencionados, en la literatura también se ha reportado la estabilización de nanopartículas metálicas con compuestos que contienen otros sistemas heterocíclicos nitrogenados como la triazina **65** [65], la piridina **66** [66], la quinolina **67** [67] y el luminol (**68**) [68]. Otros autores han reportado la síntesis de nanopartículas usando compuestos heterocíclicos nitrogenados de origen natural como la riboflavina (**20**) [69], el triptófano (**22**) y la histidina (**23**) [70]. También se ha reportado el uso de macrociclos como la ftalocianina (**69**) en la estabilización de nanopartículas de Rh [71].

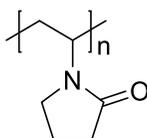


Los compuestos heterocíclicos azufrados empleados en la síntesis de nanopartículas son derivados del tiofeno principalmente. El átomo de azufre de este heterocíclo crea una fuerte interacción entre la superficie de las nanopartículas y el agente estabilizante [72]. El 3,4-etilendioxitiofeno **70** estabiliza nanopartículas de Au y actúa como agente reductor de iones  $\text{Au}^{3+}$  [73]. También se ha reportado la estabilización de nanopartículas de Au usando líquidos iónicos basados en unidades de oligotiofeno como el compuesto **71**. Los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno y azufre como los 1,3,4-tiadiazoles **72-74** también han mostrado capacidad de estabilizar y controlar el tamaño de nanopartículas de oro en solución coloidal [74].



Aunque se ha demostrado que los compuestos heterocíclicos pueden ser aplicados exitosamente en la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas, existen pocos reportes sobre el diseño de polímeros con grupos heterocíclicos para este fin. Un polímero

empleado comúnmente en la síntesis de nanopartículas metálicas coloidales es la polivinilpirrolidona (**75**). La polivinilpirrolidona es un polímero no electrolito que contiene grupos pendientes lactama, el cual es un grupo heterocíclico no aromático. Los grupos lactama confieren a este polímero carácter hidrofílico y una capacidad de coordinación elevada. Por lo tanto, la polivinilpirrolidona es usada como agente estabilizante en la síntesis de nanopartículas de diferentes metales tales como Au [75], Ag [76], Pt [77], Pd [78, 79], Cu [80], Ru [81], Ir [79] y Co [82].



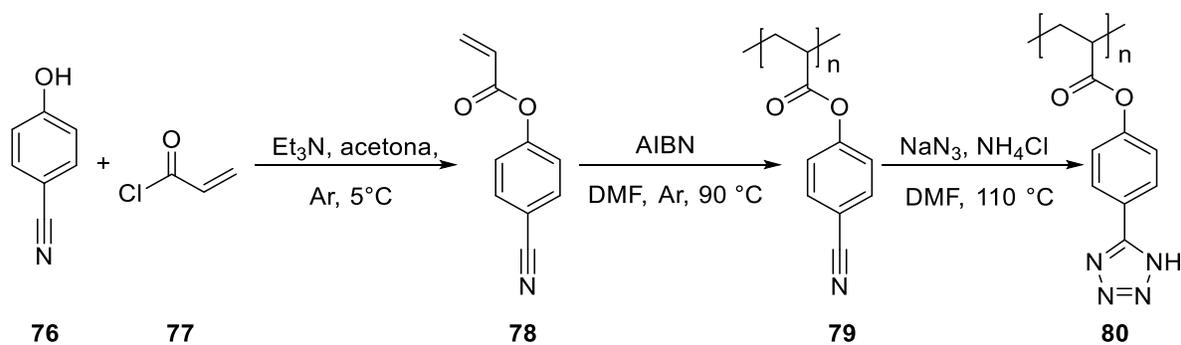
**75**

Basados en estos antecedentes, en este capítulo se propuso como objetivo sintetizar y estabilizar nanopartículas de Au y Ag utilizando polielectrolitos con grupos pendientes heterocíclicos nitrogenados, nitrogenado-oxigenados y nitrogenado-azufrados. Para el diseño de estos polielectrolitos se ha puesto especial énfasis en heterociclos de 5 miembros como el 1*H*-tetrazol, 1,3,4-oxadiazol y 1,3,4-tiadiazol.

## **2.2. Metodología experimental**

### **2.2.1. Síntesis de polielectrolitos con heterociclos nitrogenados**

El esquema **6** muestra la ruta sintética empleada para obtener el polielectrolito con grupos tetrazol (**80**). La síntesis fue realizada en tres etapas. Primero, se sintetizó el monómero 4-acriloliloxibenzonitrilo (**78**) mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre el 4-cianofenol (**76**) y el cloruro de acrililo (**77**). En la segunda etapa, el monómero sintetizado fue polimerizado en solución vía radicales libres. Finalmente, el poli(4-acriloliloxibenzonitrilo) (**79**) fue modificado químicamente por una reacción de cicloadición 1,3-dipolar con azida de amonio formada *in situ* para obtener el poli[4-(acrilato de 1*H*-tetrazol-5-il) fenilo] (**80**).



**Esquema 6.** Ruta de síntesis para la obtención de un polielectrolito con grupos tetrazol.

**Síntesis de 4-acrililoxibenzonitrilo (78).** En un matraz de una boca de 100 mL equipado con agitación magnética se disolvieron 5 g (41.97 mmol) de 4-cianofenol (**76**) en 25 mL de acetona bajo atmósfera de argón. Después de la disolución, la mezcla fue enfriada entre 5-7 °C en un baño de hielo. Posteriormente, se adicionaron gota a gota 3.5 mL (43.27 mmol) de cloruro de acrililo (77) y 6.0 mL (42.98 mmol) de trietilamina simultáneamente. Al entrar en contacto los reactivos, se observó la formación de un precipitado blanco. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, la temperatura fue mantenida entre 5-7 °C utilizando un baño de hielo y agitación durante 1 h. Finalmente, la mezcla fue mantenida a temperatura ambiente y con agitación constante durante 24 h. El precipitado formado fue retirado por filtración a vacío y lavado con acetona. A la fase líquida se le evaporó la acetona obteniendo un líquido amarillo, el cual fue purificado mediante cromatografía en columna empleado sílica como fase estacionaria y cloroformo como fase móvil. Después de remover el cloroformo por evaporación se obtuvo un sólido blanco. El compuesto **78** es soluble en solventes orgánicos como etanol, metanol, acetona, cloroformo, DMSO y DMF. **Rendimiento:** 5.68 g (78%). **T. de f.** 69.5 °C. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2229 ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1733 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 1633 ( $\nu\text{C}=\text{C}$  alqueno) 1600, 1500, 1400 ( $\nu\text{C}=\text{C}$  aromático), 1141 ( $\nu\text{C}-\text{O}$   $\text{cm}^{-1}$ ). **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.71 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, Ar-H), 7.29 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, Ar-H), 6.65 (1H, dd,  $J = 17.3, 1.1$  Hz,  $\text{HC}=\text{CH}_2$  trans), 6.63 (1H, dd,  $J = 17.3, 10.4$  Hz,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 6.09 (1H, dd,  $J = 10.4, 1.1$  Hz,  $\text{HC}=\text{CH}_2$  cis); **RMN-<sup>13</sup>C** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 163.57 (C=O), 153.81 (Ar, C-O), 133.89 ( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 133.69 (Ar), 127.16 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 122.16 (Ar), 118.65 (C $\equiv$ N), 109.76 (Ar, C-CN);

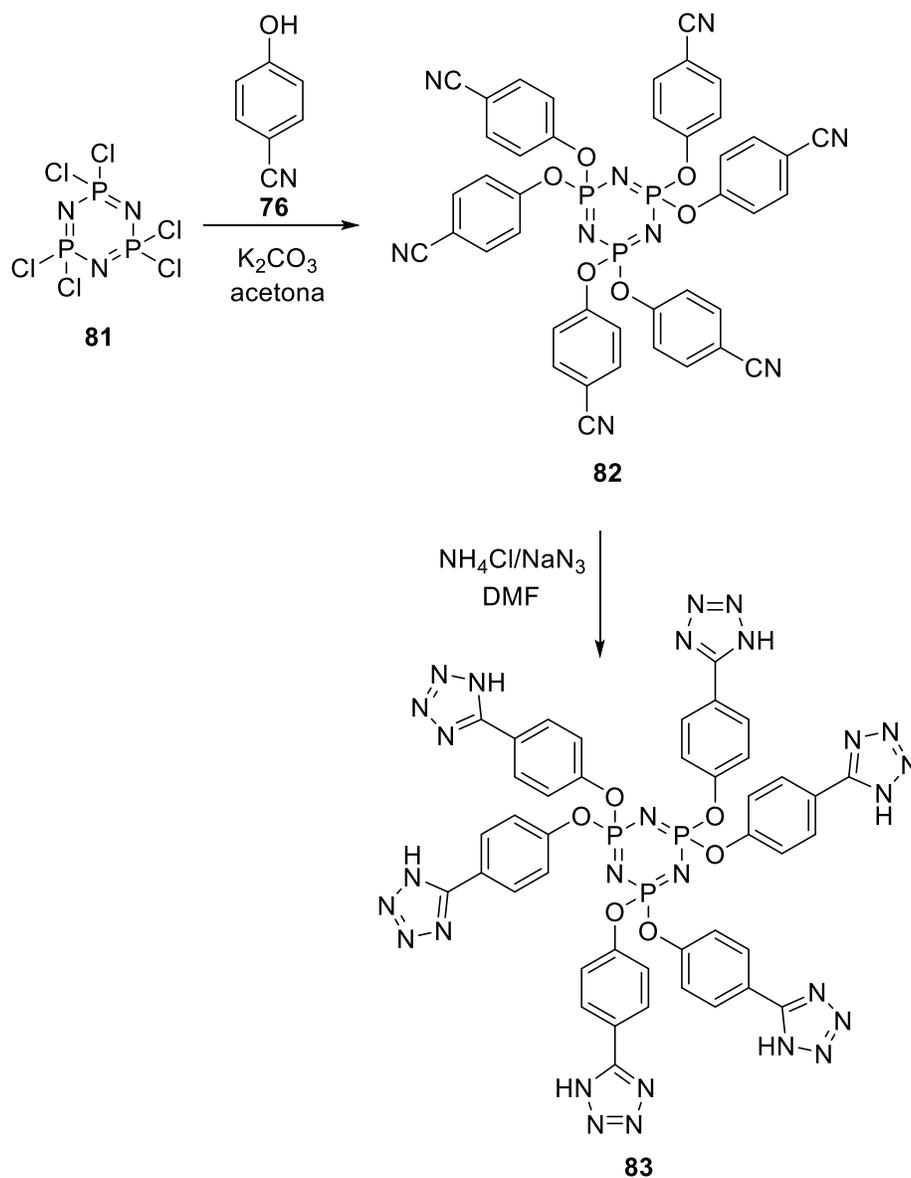
**Síntesis de poli(4-acrililoxibenzonitrilo) (79).** El monómero 4-acrililoxibenzaldehído fue polimerizado vía radicales libres empleando la técnica de

polimerización en solución. En un tubo de ensayo, se disolvieron 3.25 g (18.76 mmol) de 4-acrililoxibenzonitrilo y 65 mg (0.39 mmol, 2% en peso) de AIBN como iniciador térmico en 6 mL de DMF. La mezcla fue burbujeadada con argón por 10 min y posteriormente el tubo fue sellado. El tubo fue sumergido en un baño de agua a 70 °C durante 1 h. Después de la reacción de polimerización, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua. El sólido formado fue colectado y lavado en metanol. El polímero **79** fue obtenido como un polvo blanco soluble en acetona, DMF y DMSO. **Rendimiento:** 3.21 g (99%). **T. de f.** 138 °C. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2925  $\nu\text{CH}$ ; 2226  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ; 1752  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1600, 1500  $\nu\text{C}=\text{C}$  aromático; 1126  $\nu\text{C}-\text{O}$ . **RMN- $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ): 7.75 (2H, s, Ar-H), 7.17 (2H, s, Ar-H), 2.96 (1H, s, -CH-); 2.21 (2H, m, -CH<sub>2</sub>-). **RMN- $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ): 172.78 (C=O), 153.86 (C-O), 134.37 (Ar), 123.16 (Ar), 118.45 (C $\equiv$ N), 109.45 (C-CN), 42.45 (-CH-CH<sub>2</sub>-), 29.66 (-CH-CH<sub>2</sub>-).

**Síntesis del poli[acrilato de 4-(1H-tetrazol-5-il)fenilo] (80).** En un matraz de dos bocas equipado con agitación magnética y un refrigerante, se disolvieron 0.5 g de poli(4-acrililoxibenzonitrilo) en 5 mL de DMF. La mezcla fue calentada a 110 °C y posteriormente se adicionaron 0.8344 g (15.59 mmol) de cloruro de amonio y 1 g (15.38 mmol) de azida de sodio. La mezcla fue agitada a 110 °C por 14 h. Después, la DMF fue retirada por destilación bajo presión reducida y posteriormente se agregaron 30 mL de cloruro de metileno para precipitar el producto. El sólido formado fue colectado y se lavó con agua ácida (pH = 4), después con agua destilada y finalmente fue secado. El polielectrolito **80** fue obtenido como un polvo café infusible, el cual fue insoluble en etanol, cloroformo, acetona, DMF, DMSO y agua. El polielectrolito es soluble en soluciones acuosas de NaOH. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3421 ( $\nu\text{NH}$ ), 1721 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 1647 ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), 1600, 1514, 1418 ( $\nu\text{C}=\text{C}$  aromático), 1280 ( $\nu\text{N}=\text{N}$ ), 1181 ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ), 1080  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{N}-\text{N}$ ). **RMN- $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , NaCl anhidro): 7.68 (2H, s, Ar-H), 6.90 (2H, s, Ar-H), 2.75 (3H, m, CH, CH<sub>2</sub>). **RMN- $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , NaCl anhidro): 158.40 (C=N anillo heterocíclico), 129.59 (Ar), 116.33 (Ar).

Además del polielectrolito con grupos tetrazol, se realizó la síntesis de un macroelectrolito con 6 grupos tetrazol en la periferia empleando el anillo ciclotrifosfaceno como plataforma. La ruta de síntesis empleada se muestra en el esquema 7. Primero, se sintetizó el compuesto hexakis(4-cianofenoxi)ciclotrifosfaceno (**80**) mediante una reacción

de sustitución nucleofílica entre el hexaclorociclotrifosfaceno (**81**) y el 4-cianofenol (**76**). Posteriormente, el compuesto **82** se hizo reaccionar con azida de sodio mediante cicloadición 1,3-dipolar en presencia de cloruro de amonio para formar el macroelectrolito con grupos tetrazol **83**.



**Esquema 7.** Síntesis de hexakis[4-(tetrazol-5-il)fenoxi]ciclotrifosfaceno (**87**).

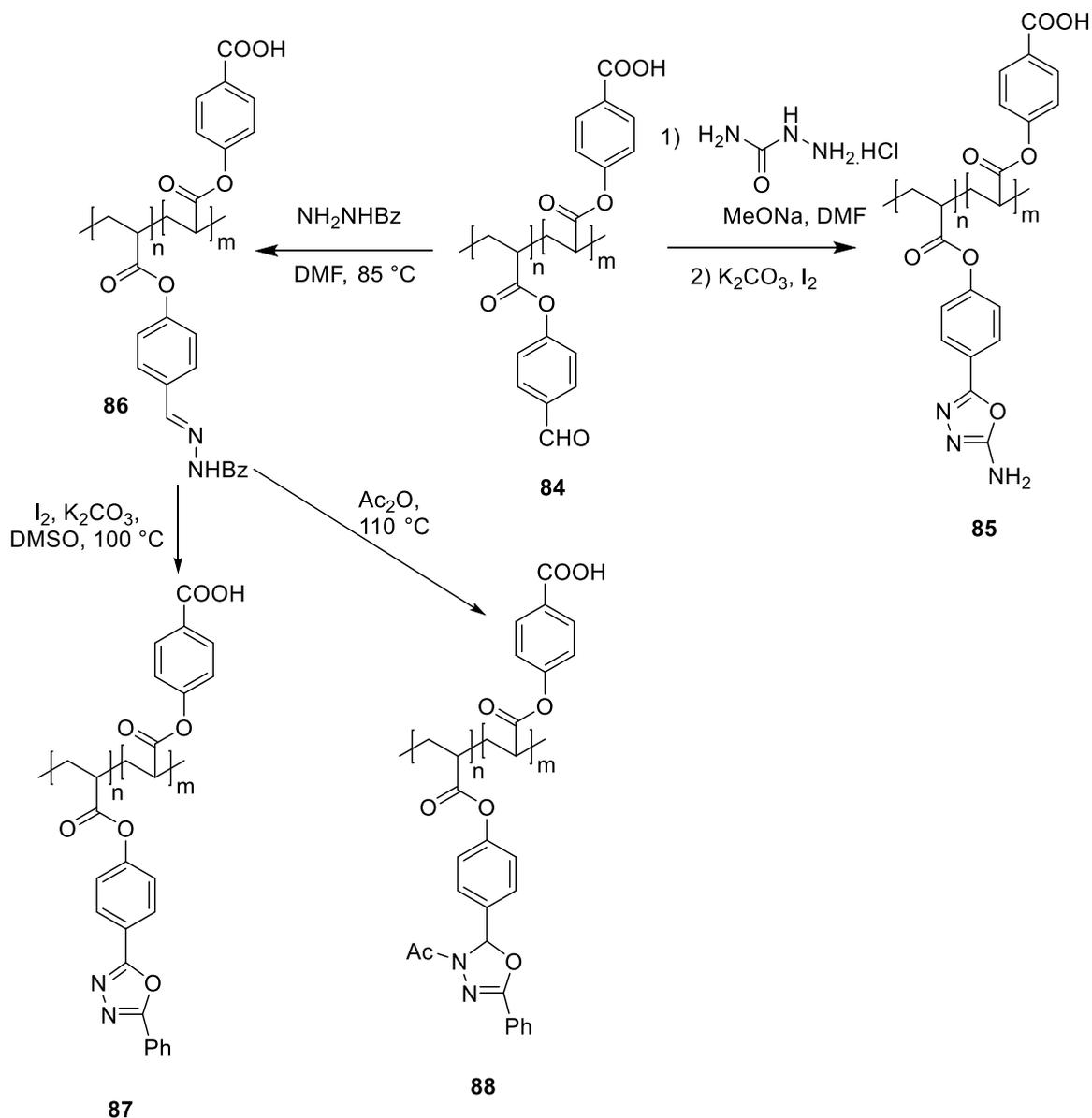
*Síntesis de hexakis[4-cianofenoxi]ciclotrifosfaceno (**82**).* El compuesto **82** fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura [83]. En un matraz de 2 bocas provisto de un condensador y agitador magnético se colocaron 45 mmol de 4-

cianofenol, 90 mmol de carbonato de potasio y 150 mL de acetona. La mezcla fue calentada a reflujo durante 1 h bajo atmósfera de argón. Posteriormente, se adicionaron gota a gota 7.2 mmol de hexaclorociclotrifosfaceno disueltos en 10 mL de acetona. La mezcla fue agitada a reflujo durante 6 h. Al término de la reacción, la fase sólida obtenida fue separada por filtración. La fase líquida fue evaporada bajo presión reducida hasta obtener un sólido blanco, al cual se realizaron 2 extracciones con etanol. Posteriormente, el producto fue secado bajo presión reducida a 60 °C. El producto obtenido fue soluble en cloroformo, acetona, DMF y DMSO. **Rendimiento:** 6.01 g (7.02 mmol). **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2226 ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ), 944 ( $\nu\text{P-O-Ar}$ ), 1202, 1188 y 1167 ( $\nu\text{P=N}$ ). **RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz): 7.8 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, Ar-H), 7.1 (2H, d, 8.8 Hz, Ar-H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz): 152.8 ( $\underline{\text{C-O}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 122.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 118.3 ( $\underline{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 109.3 ( $\underline{\text{C-CN}}$ ).

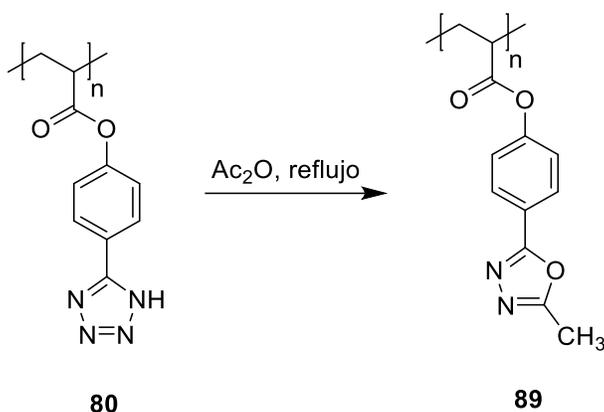
**Síntesis de hexakis[4-(1H-tetrazol-5-il)fenoxi]ciclotrifosfaceno (83).** El macroelectrolito **83** fue obtenido mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar haciendo reaccionar los grupos nitrilo del compuesto **82** con azida de amonio. En un matraz de una boca provisto de refrigerante y agitación magnética se disolvieron 0.6 mmol del compuesto **82** en 10 mL de DMF. La mezcla fue calentada a 110 °C y se adicionaron 5.4 mmol de cloruro de amonio y 5.4 mmol de azida de sodio. La mezcla fue mantenida en agitación durante 7 h. Al término de la reacción, la mezcla heterogénea obtenida fue concentrada por destilación y se adicionaron 30 mL de cloruro de metileno. Se realizaron 4 extracciones con 15 mL de una solución acuosa de NaOH (10% m/v). La fase acuosa fue colectada y posteriormente fue enfriada entre 5-7 °C. A continuación, la solución fue acidificada por adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado hasta obtener un pH de 2, observando la formación de un precipitado amarillo, el cual fue filtrado, lavado con agua y finalmente secado bajo presión reducida. El producto obtenido es insoluble en disolventes orgánicos como etanol, cloroformo, acetona, tolueno, ciclohexano, acetato de etilo, metanol, DMF y DMSO y en agua. Sin embargo, presenta solubilidad en soluciones acuosas de pH básico. **Rendimiento:** 0.5222 g (79%). **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 944 ( $\nu\text{P-O-Ar}$ ), 1205, 1187 and 1165 ( $\nu\text{P=N}$ ), 1268 ( $\nu\text{N=N}$ , tetrazol) y 1019  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{N-N}$ , tetrazol). **RMN- $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro): 6.81 (2H, d, Ar), 7.54 (2H, d, Ar). **RMN- $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro) 150.7, 121.6, 128.6, 126.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 161.3 (C anillo tetrazol).

## 2.2.2. Síntesis de polielectrolitos con heterociclos nitrogenado-oxigenados

Para la obtención de nuevos polielectrolitos con grupos 1,3,4-oxadiazol se realizó la modificación química del polímero **84** vía ciclación de semicarbazonas y vía ciclación de acilhidrazonas (Esquema 8). Además, se modificó químicamente el polielectrolito **80** mediante interconversión de heterociclos como se muestra en el Esquema 9.



**Esquema 8.** Síntesis de polielectrolitos con grupos 1,3,4-oxadiazol.



**Esquema 9.** Modificación química del polielectrolito **80**.

**Síntesis de poli(*p*-acrililoxibenzaldehído) (84).** El polielectrolito **84** se sintetizó de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [84]. **Rendimiento:** 0.91 g (91%). **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450  $\nu$ OH, 2925  $\nu$ C-H (alcano); 1765  $\nu$ C=O (ácido carboxílico); 1735  $\nu$ C=O (éster); 1690  $\nu$ C=O (aldehído); 1600, 1500  $\nu$ C=C (aromático); 1207  $\nu$ C-O (éster). **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 10.65 (1H, s, COOH); 9.84 (1H, señal ancha, CHO), 8.3-6.8 (12H, señal ancha, Ar-H), 2.98-1.59 (10H, señal ancha, CH, CH<sub>2</sub>).

**Síntesis del polielectrolito 85.** Los grupos aldehído de **84** fueron transformados a grupos 2-amino-1,3,4-oxadiazol vía ciclación de semicarbazonas aplicando la metodología reportada por Niu [85]. En un matraz de una boca provisto de refrigerante se disolvieron 0.7 g del polielectrolito **84** en 3 mL de DMF. Se preparó una solución de metóxido de sodio disolviendo 0.065 g (2.8 mmol) de sodio metálico en 5 mL de metanol. A esta solución se adicionaron 0.3121 g (2.8 mmol) de clorhidrato de semicarbazida y la mezcla fue agitada vigorosamente durante 5 minutos. A la suspensión obtenida se le adicionó la solución del polielectrolito **84**. El metanol fue evaporado bajo presión reducida y la mezcla fue calentada a 80 °C por 16 h. Posteriormente, se adicionaron 1.1597 g (8.4 mmol) de carbonato de potasio, 0.8534 g (3.4 mmol) de yodo y 5 mL de DMF. La mezcla fue agitada a 85 °C por 6 h. Al término de la reacción, la mezcla fue precipitada en 20 mL de agua. El producto fue filtrado y lavado con 20 mL de una solución de tiosulfato de sodio (2% m/v), 15 mL de agua y 15 mL de THF. Por último, el producto sólido fue filtrado, y secado obteniendo un polvo color naranja parcialmente soluble en DMF, DMSO y soluble NaOH acuoso (5% m/V). **Rendimiento:** 0.4238 g. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3204  $\nu$ NH, 2919  $\nu$ CH; 1687  $\nu$ C=O; 1604

$\nu\text{C}=\text{N}$ , 1567 vibración de alargamiento del anillo; 1506  $\nu\text{C}=\text{C}$ , 1195  $\nu\text{C}-\text{O}$ , 1162  $\nu\text{C}-\text{O}$ , 1098 flexión en el plano del anillo; 1014  $\nu\text{N}-\text{N}$ . **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, D<sub>2</sub>O+KOH): 7.85 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 7.75-7.41 (6H, señal ancha, Ar-H), 6.80-6.40 (6H, señal ancha, Ar-H), 2.48-0.89 (26H, señal ancha, CH, CH<sub>2</sub>).

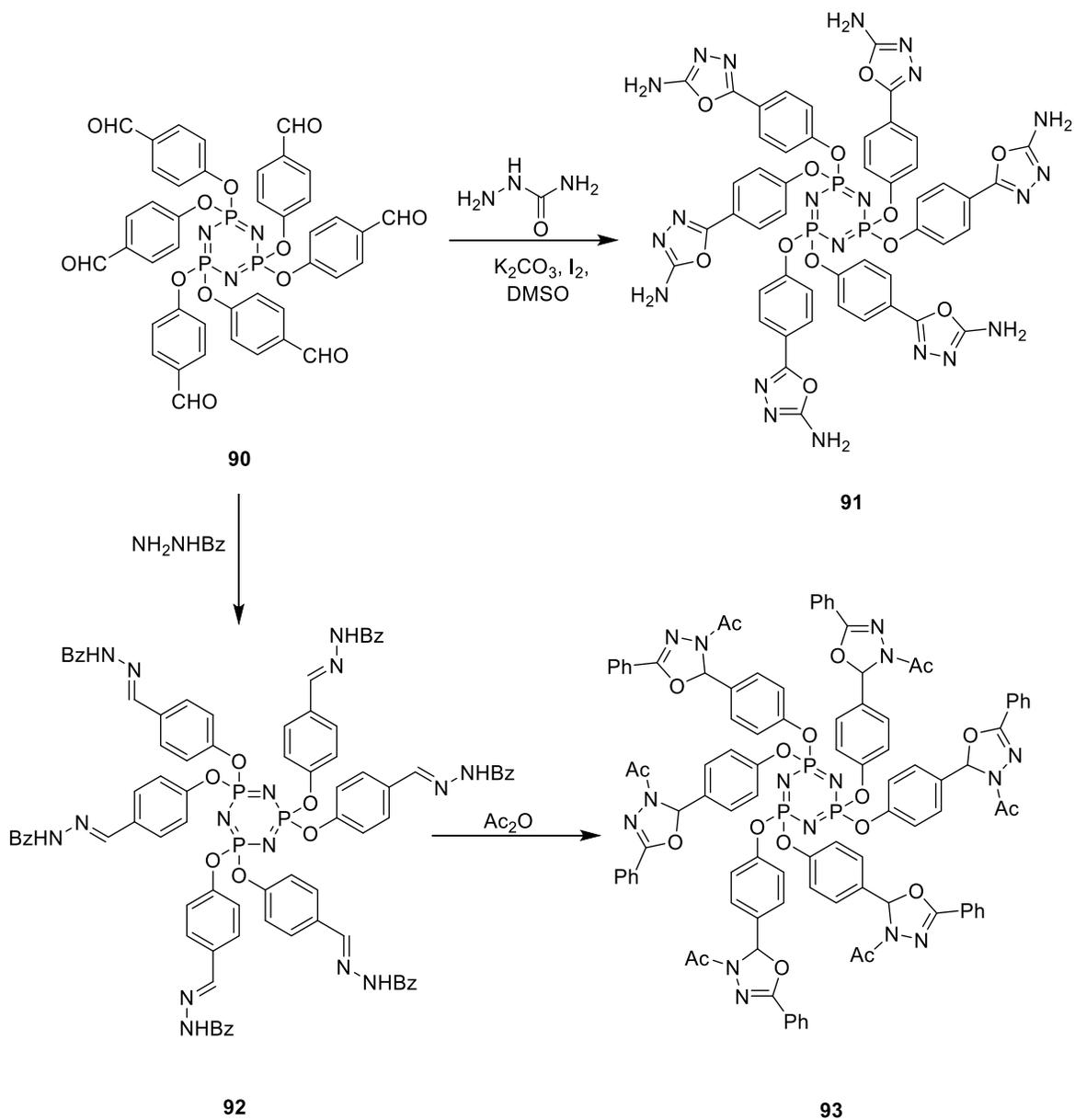
**Síntesis de poli(p-acrilóiloxibenzaldehído) benzoilhidrazona (86).** El polímero **84** fue transformado a su respectiva benzoilhidrazona **86** mediante una reacción de condensación con benzoilhidrazida. En un matraz de una boca adaptado a un condensador se disolvió 1 g de **84** en 5 mL de DMF. La solución fue calentada a 85 °C y posteriormente se adicionaron 0.6756 g (4.96 mmol) de benzoilhidrazida. La mezcla se mantuvo con agitación durante 24 h. La DMF fue destilada bajo presión reducida y el producto fue precipitado en 25 mL de agua. Se observó la formación de un sólido blanco el cual fue filtrado y secado bajo presión reducida a 60 °C. **Rendimiento:** 1.6 g. **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3213  $\nu\text{NH}$ , 3057  $\nu\text{OH}$ ,  $\nu$ 2927  $\nu\text{CH}$ , 1752  $\nu\text{C}=\text{O}$ , 1706  $\nu\text{C}=\text{O}$ , 1649  $\nu\text{C}=\text{O}$ , 1603  $\nu\text{C}=\text{N}$ , 1226, 1196, 1162, 1132  $\nu\text{C}-\text{O}$ . **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 12-06-11.39 (5H, señal ancha, NH); 9.94 (1H, señal ancha, CHO); 8.69-6.63 (53H, señal ancha, Ar-H); 3.76-0.94 (56H, señal ancha, CH, CH<sub>2</sub>). **RMN-<sup>13</sup>C** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 163.31 (C=O); 162.90 (C=O); 159.44 (C=O); 148.08. 147.01 (C=N); 133.72 (C-Ar); 133.26(C-Ar); 131.58 (C-Ar); |128.89 (C-Ar); 128.46 (C-Ar); 127.62 (C-Ar); 125.39 (C-Ar); 121.99 (C-Ar); 115.74(C-Ar); 35.65 (CH); 30.71 (CH<sub>2</sub>).

**Síntesis del polielectrolito 87.** En un matraz de una boca adaptado a un condensador se disolvió 1 g del polielectrolito **86** en 5 mL de DMSO. Posteriormente se adicionaron 1.1261 g (8.1 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 0.8223 g (3.24 mmol) de yodo. La mezcla fue calentada a 120 °C durante 24 h y al término de la reacción la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y se agregaron 50 mL de una solución saturada de NaCl. La mezcla fue extraída con acetato de etilo y la fase orgánica fue lavada con una solución de tiosulfato de sodio (2% m/V) y secada sobre sulfato de sodio. A continuación, la solución fue concentrada y el producto fue precipitado en metanol. Después de filtrar y secar bajo presión reducida se obtuvo un polvo color amarillo. **Rendimiento:** 0.5411 g. **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3338  $\nu\text{OH}$ ; 2929  $\nu\text{CH}$ ; 1687  $\nu\text{C}=\text{N}$ ; 1600  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 1101  $\nu\text{C}-\text{O}$ . **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.55-7.34(12H, señales anchas, Ar-H); 7.05-6.74 (1H, señales anchas, Ar-H); 1.44-1.02 (11H, señales anchas, cadena polimérica); 0.96-0.70 (1H, señales anchas, cadena polimérica).

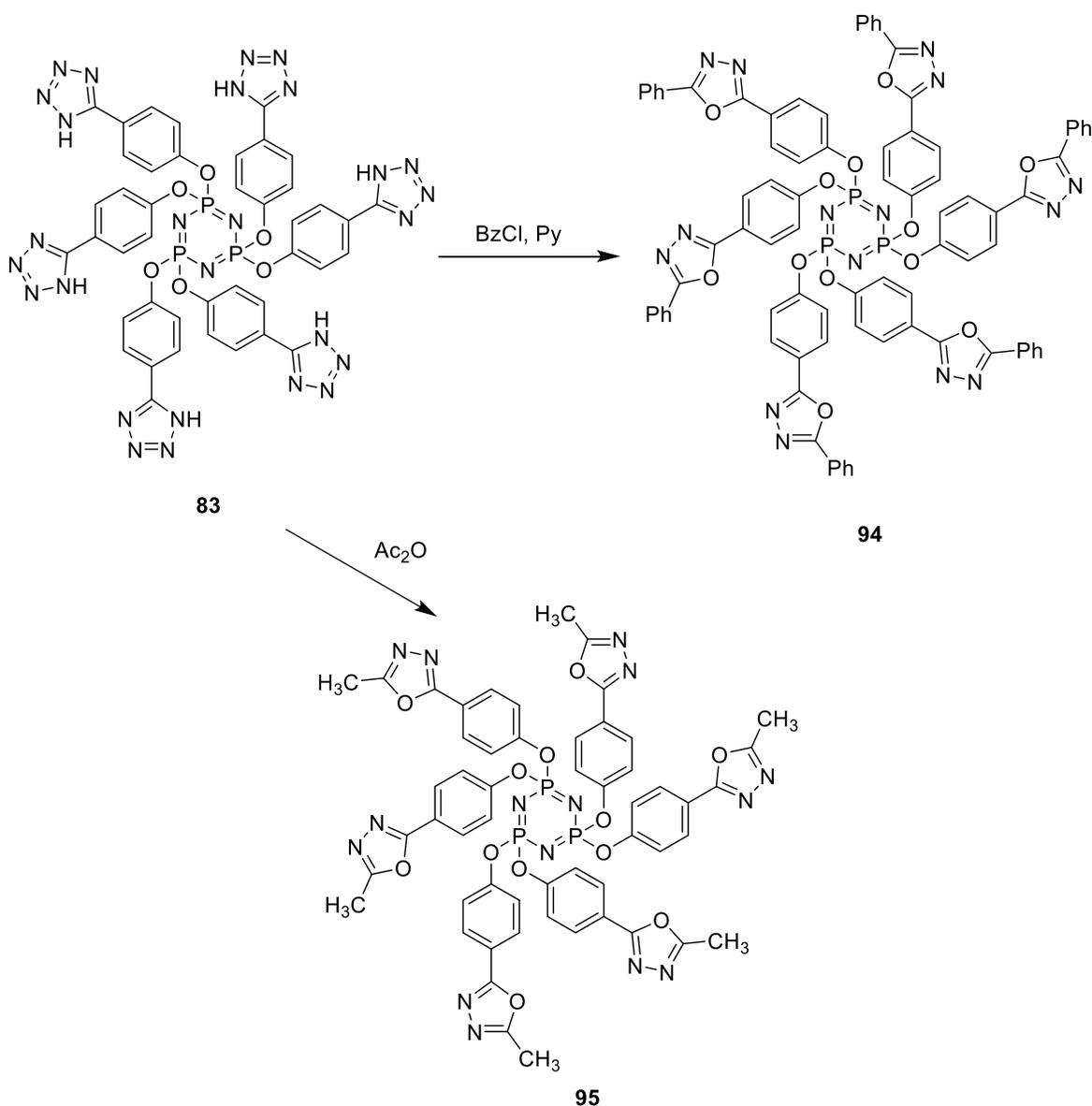
**Síntesis del polielectrolito 88.** En un matraz de una boca adaptado a un condensador se colocaron 0.5 g del polielectrolito **86** y 5 mL de Ac<sub>2</sub>O. La mezcla fue calentada a 110 °C durante 24 h. Al término de la reacción se adicionaron 20 mL de EtOH y la mezcla fue agitada durante 30 min. La solución obtenida fue concentrada por evaporación y el producto fue precipitado en metanol. El sólido obtenido fue filtrado y secado bajo presión reducida. Se obtuvo un sólido amarillo soluble en diclorometano, cloroformo, acetona, tolueno, DMF y DMSO e insoluble en agua, metanol y etanol. **Rendimiento:** 0.4524 g. **FT-IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2927 νCH, 1750 νC=O, 1662 C=O, 1624 νC=N, 1219, 1197, 1163, νC-O. **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.92-7.86 (2H, m, Ar-H); 7.55-7.41 (5H, m, Ar-H), 7.16-7.10 (2H, m, Ar-H), 7.09 (1H, s, CH); 2.36 (3H, s, CH<sub>3</sub>); 2.14-0.64 (3H, señal ancha, CH, CH<sub>2</sub>). **RMN-<sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 169.3 (C=O); 168.0 (C=O); 155.8 (C=N); 151.8 (C<sub>Ar</sub>); 134.1 (C<sub>Ar</sub>), 131.8 (C<sub>Ar</sub>), 128.8 (C<sub>Ar</sub>), 128.0 (C<sub>Ar</sub>), 127.1(C<sub>Ar</sub>), 124.5 (C<sub>Ar</sub>), 122.1(C<sub>Ar</sub>), 91.7 (CH<sub>heterociclo</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>).

**Síntesis del polielectrolito 89.** En un matraz de una boca adaptado a un condensador se suspendieron 0.5 g del polielectrolito **80** en 5 mL de anhídrido acético. La mezcla fue calentada a 110 °C durante 12 h obteniéndose una solución amarilla con un precipitado naranja. Al término de la reacción se adicionaron 20 mL de etanol y la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente. La fase líquida fue evaporada bajo presión reducida y el producto obtenido fue vertido en 25 mL de acetona. El producto sólido fue filtrado a vacío y posteriormente secado bajo presión reducida. **Rendimiento:** 0.4987 g. **FT-IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2933 νCH; 1731 νC=O; 1692, 1528 elongación del anillo heterocíclico; 1498 νC=C; 1272, 1189 νC-O; 1040 νN=N.

Basados en la metodología usada para la obtención de polielectrolitos con grupos 1,3,4-oxadiazol, se sintetizaron compuestos hexasustituídos con el anillo ciclotrifosfaceno como plataforma. Las rutas sintéticas empleadas se muestran en los esquemas 10 y 11.



**Esquema 10.** Obtención de compuestos hexasustituidos con grupos 1,3,4-oxadiazol a partir del compuesto **90**.



**Esquema 11.** Obtención de compuestos con grupos 1,3,4-oxadiazol a partir del macroelectrolito **83**.

**Síntesis de hexakis(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno (90).** El compuesto **90** fue sintetizado de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [86]. **Rendimiento:** 2.03 g (82%). **T. de f.** = 158 °C. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1710  $\nu_{\text{C=O}}$ ; 1600, 1500  $\nu_{\text{C=C}}$  (aromático); 1210, 1181, 1160  $\nu_{\text{P=N}}$  (anillo fosfaceno); 964  $\nu_{\text{P-O}}$ . **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9.94 (s, 1H, -CHO); 7.74 (d,  $J = 8.59$  Hz, 2H, Ar-H); 7.13 (d,  $J = 8.52$  Hz, 2H, Ar-H). **RMN-<sup>13</sup>C** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 197.17 (-CHO); 154.24 (Ar); 133.48 (Ar); 131.14 (Ar); 120.96 (Ar). **RMN-<sup>31</sup>P** (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.92.

***Síntesis de hexakis(4-(2-amino-1,3,4-oxadiazol-5-il)fenoxi)ciclotrifosfaceno (91).***

En un matraz de una boca provisto de un condensador se suspendieron 0.5 g (0.58 mmol) de **90** en 25 mL de metanol. En un vaso de precipitado se disolvieron 0.0934 g (4.06 mmol) de sodio metálico en 10 mL de metanol. Posteriormente, se adicionaron 0.4528 g (4.06 mmol) de clorhidrato de semicarbazida y la mezcla fue agitada durante 5 minutos. A continuación, la solución obtenida fue adicionada a la suspensión de **90** y la mezcla fue calentada a reflujo durante 12 h. El metanol fue evaporado y se adicionaron 5 mL de DMF obteniendo una solución homogénea. A la mezcla de reacción se adicionaron 1.2374 g (4.87 mmol) de yodo y 1.6808 g (12.8 mmol) de carbonato de potasio. La mezcla fue calentada a 120 °C durante 24 h. Al término de la reacción el producto fue precipitado en agua y posteriormente se lavó con una solución de tiosulfato de sodio (2% m/v) y a continuación con THF. Finalmente, el producto fue filtrado y secado obteniendo un polvo color amarillo como producto el cual es insoluble en disolventes orgánicos, agua y soluciones acuosas de pH ácido y básico. **Rendimiento:** 0.5533 g (81%). **FT-IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3197 νNH; 1657 νC=N; 1600 νC=C; 1267 νC-O; 1198, 1155, 1098 νP=N; 943 νP-O-Ar.

***Síntesis de la hexakis(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno benzoilhidrazona (92).*** En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética y un condensador se disolvieron 0.5 g (0.58 mmol) del compuesto **90** en 5 mL de THF. Posteriormente, se adicionaron 0.5446 g (4 mmol) de benzoilhidrazida y la mezcla fue calentada a reflujo durante 3 h, observando la formación de un precipitado blanco. Al término de la reacción el THF fue evaporado y el producto sólido fue tratado con EtOH a temperatura de ebullición. El producto sólido fue filtrado y secado bajo presión reducida a 60 °C. **Rendimiento:** 0.8657 g (95%). **FT-IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3262 νNH; 1652 νC=O; 1615 νC=N; 1600 νC=C; 1206, 1181, 1162 νP=N. **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 11.89 (1H, s, NH); 8.51 (1H, s, CH=N); 7.88 (2H, d, *J* = 8 Hz, Ar-H); 7.63 (2H, d, *J* = 8 Hz, Ar-H); 7.55 (1H, t, *J* = 8 Hz, Ar-H); 7.44(2H, t, *J* = 8 Hz, Ar-H); 7.05(2H, d, *J* = 8 Hz, Ar-H). **RMN-<sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 163.8 (C=O); 151.2 (C-O); 147.6 (C=N); 133.6 (C<sub>Ar</sub>); 132.2 (C<sub>Ar</sub>); 132.1 (C<sub>Ar</sub>); 129.2 (C<sub>Ar</sub>); 128.9 (C<sub>Ar</sub>); 128.1 (C<sub>Ar</sub>); 121.4 (C<sub>Ar</sub>).

***Síntesis de hexakis(4-(2-fenil-4-acetil-5-H-1,3,4-oxadiazol-5-il)fenoxi)ciclotrifosfaceno (93).*** En un matraz de una boca adaptado a un condensador se suspendieron

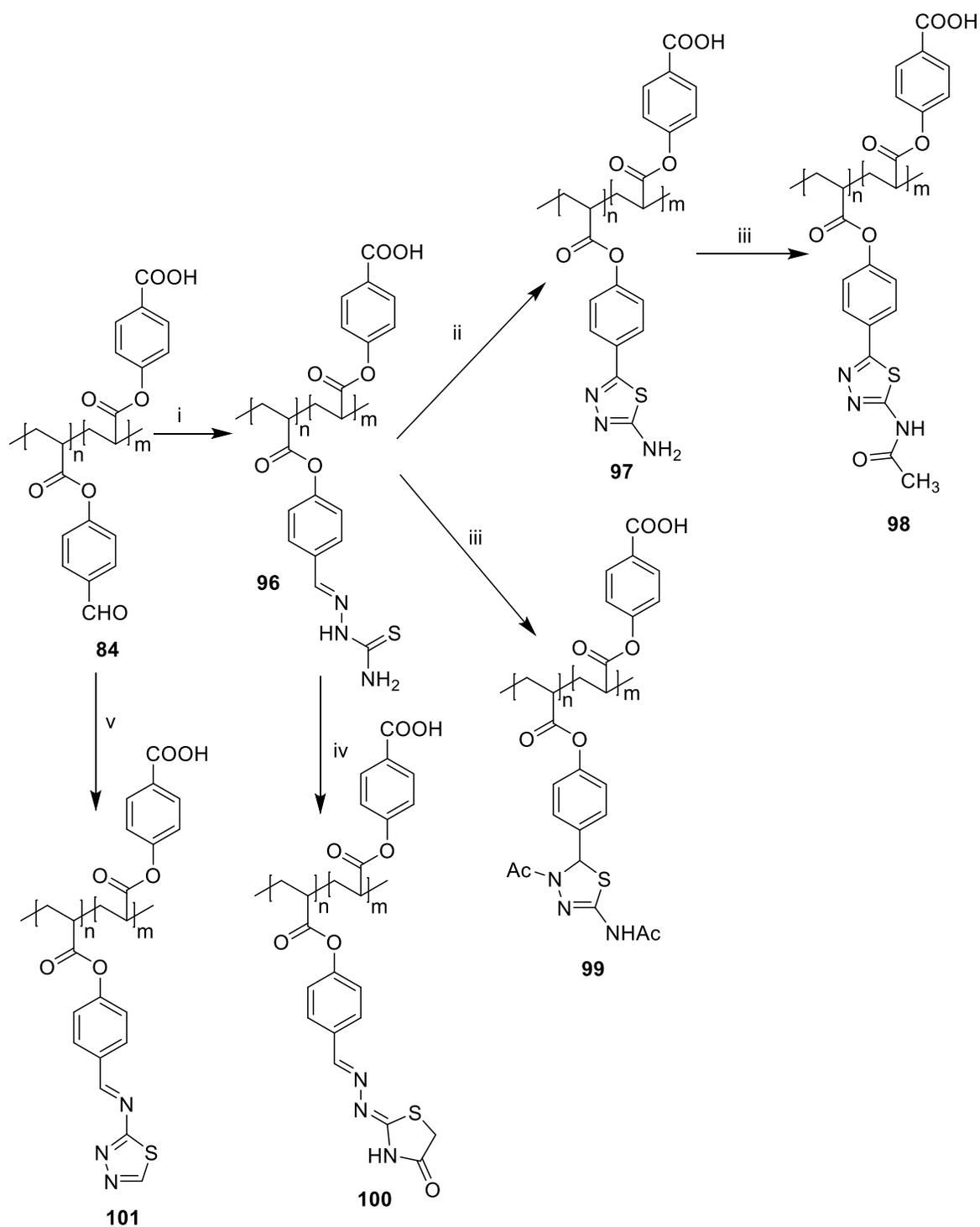
0.5 g (0.32 mmol) de **92** en 10 mL de Ac<sub>2</sub>O. La mezcla fue calentada a 110 °C durante 24 h obteniendo se una solución amarilla. Al término de la reacción se adicionaron 20 mL de EtOH y la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente. Los disolventes de la mezcla fueron evaporados bajo presión reducida y se obtuvo un producto sólido, el cual fue lavado con metanol, filtrado y secado bajo presión reducida. Se obtuvo un sólido amarillo soluble en DMF, DMSO, cloroformo, diclorometano y acetona. **Rendimiento:** 0.4079 g (75%). **FT-IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 1665 νC=O; 1633 νC=N; 1600 νC=C; 1202, 1180, 1158 νP=N; 944 νP-O-Ar. **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.22-7.90 (1H, señal ancha, Ar-H), 7.89-7.75 (1H, señal ancha, CH heterociclo), 7.74-6.49 (8H, señal ancha, Ar-H), 2.47-1.95 (3H, señal ancha, CH<sub>3</sub>). **RMN-<sup>31</sup>P** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.22 (m, P=N).

*Síntesis de hexakis(4-(2-fenil-1,3,4-oxadiazol-5-il)fenoxi)ciclotrifosfaceno (94).* En un matraz balón se colocaron 0.5 g (0.45 mmol) del macroelectrolito **83**, 2.5 mL de cloruro de benzoilo y 10 mL de piridina. La mezcla fue calentada a reflujo durante 24 h y posteriormente fue precipitada en hielo obteniendo un sólido blanco el cual fue separado por filtración. **Rendimiento:** 0.4950 g (70%). **FT-IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 1635 νC=N, 1017 νN-N, 1163, 1182 y 1211 νP=N, 960 P-O-Ar. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.3(2H, m, Ar-H), 7.5 (3H, m, Ar-H), 8.0 (4H, m, Ar-H). **RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 164.7, 163.5 (C<sub>heterociclo</sub>); 152.7, 134.0, 129.0, 128.5, 126.9, 123.6, 121.4 (C<sub>Ar</sub>).

*Síntesis de hexakis(4-(2-metil-1,3,4-oxadiazol-5-il)fenoxi)ciclotrifosfaceno (95).* En un matraz de una boca adaptado a un condensador se suspendieron 0.5g (0.45 mmol) de **83** en 5 mL de Ac<sub>2</sub>O y la mezcla fue calentada a reflujo durante 6 h. Al término de la reacción se adicionaron 5 mL de EtOH y se mantuvo con agitación 30 min. La solución fue concentrada por evaporación y precipitada en 20 mL de acetona. El producto sólido fue filtrado y secado bajo presión reducida. **Rendimiento:** 0.3390 g (63%). **FT-IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2931 νCH; 1696 νC=N; 1600 νC=C; 1205, 1181, 1160 νP=N; 1090 νN-N. **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.37-6.53 (4H, señal ancha, Ar-H), 2.85-1.81 (3H, señal ancha, CH<sub>3</sub>). **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.52-5.31 (4H, señal ancha, Ar-H), 2.90-1.33 (3H, señal ancha, CH<sub>3</sub>). **RMN-<sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 165.1 (C<sub>heterociclo</sub>), 164.8 (C<sub>heterociclo</sub>), 153.5(C-O), 129.5 (C<sub>aromático</sub>), 129.4(H-C<sub>aromático</sub>), 122.4(C<sub>aromático</sub>), 12.4 (CH<sub>3</sub>). **RMN-<sup>31</sup>P** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.72 (P=N).

### ***2.2.3. Síntesis de polielectrolitos con heterociclos nitrogenado-azufrados***

Los polielectrolitos con heterociclos nitrogenado-azufrados fueron obtenidos por modificación química de **84** de acuerdo con la ruta sintética mostrada en el Esquema **12**. Se sintetizó la tiosemicarbazona del polielectrolito **84** y posteriormente fue sometida a diferentes reacciones de ciclación para obtener los polielectrolitos con grupos heterocíclicos **97-100**. También, el polielectrolito **84** fue modificado químicamente con 2-amino-1,3,4-tiadiazol.



**Esquema 12.** Síntesis de polielectrolitos con grupos 1,3,4-tiadiazol: i) tiosemicarbazida, DMF; ii) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, iii) Ac<sub>2</sub>O, Py; iv) anhídrido de ácido α-cloroacético; NaHCO<sub>3</sub>, 1,4-dioxano; v) 2-amino-1,3,4-tiadiazol, DMF.

**Síntesis del polielectrolito 96:** En un matraz de una boca provisto de agitación magnética y un condensador se colocaron 1 g (0.024 mmol) del polielectrolito **84**, 0.4333 g (4.75 mmol) de tiosemicarbazida y 5 mL de DMF. La mezcla fue calentada a 85 °C por 24 h. Después la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y se añadieron 30 mL de agua para precipitar el producto. El producto sólido fue lavado dos veces en 20 mL de MeOH a 60 °C, filtrado y secado bajo presión reducida a 50 °C obteniendo un polvo amarillo soluble en NaOH acuoso (5% m/V) e insoluble en éter de petróleo, tolueno, cloroformo, etanol, acetona y ciclohexano. **Rendimiento:** 0.855 g. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3429  $\nu\text{NH}$ , 3267  $\nu\text{NH}$ , 2931  $\nu\text{CH}$ , 1733  $\nu\text{C=O}$ , 1496  $\text{CSNH}_2$ , 1412  $\nu\text{C=S}$ , 1272  $\nu\text{C=S}$ , 826  $\nu\text{C=S}$ . **RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{D}_2\text{O}+\text{NaOH}$  (5%), 200 MHz): 7.96 (s,  $\text{N=CH}$ ); 7.44 (m,  $\text{Ar-H}$ ); 6.55 (m,  $\text{Ar-H}$ ); 2.25-0.88 (señal amplia,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ).

**Síntesis del polielectrolito 97.** En un matraz de una boca adaptado a un refrigerante se suspendió 1 g del polielectrolito **96** en 10 mL de piridina. La mezcla fue calentada a 110 °C y se agregaron 0.910 g (4.21 mmol) de cloruro férrico hexahidratado disueltos en 2 mL de piridina, se observó la formación de un precipitado café. La mezcla fue agitada a 110 °C durante 10 min. Al término de la reacción la piridina fue evaporada bajo presión reducida y se obtuvo un sólido café. El producto fue lavado con 15 mL de ácido sulfúrico diluido (2% v/v) y después se lavó repetidas veces con agua. Finalmente, fue filtrado y secado obteniendo un polvo café insoluble en solventes orgánicos como éter de petróleo, ciclohexano, tolueno, cloroformo, acetona, acetato de etilo, etanol. El producto es parcialmente soluble en piridina, DMF y DMSO y soluble en soluciones acuosas de NaOH (5 % m/V). **Rendimiento:** 0.654 g. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3321  $\nu\text{OH}$ , 3178  $\nu\text{NH}$ , 2931  $\nu\text{CH}$ , 1743  $\nu\text{C=O}$ , 1600  $\nu\text{C=N}$ , 1012  $\nu\text{N-N}$ . **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}+\text{KOH}$ ): 7.78-7.22 (2H, señal ancha,  $\text{Ar-H}$ ); 6.79-6.24 (2H, señal ancha,  $\text{Ar-H}$ ); 2.35-0.68 (7H, señal ancha,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ).

**Síntesis del polielectrolito 98.** En un matraz de una boca adaptado a un refrigerante se colocaron 0.35 g del polielectrolito **97**, 5 mL de  $\text{Ac}_2\text{O}$  y 5 mL de piridina. La mezcla fue calentada a 50 °C con agitación durante 18 h. Al término de la reacción se adicionaron 15 mL de etanol y la mezcla fue agitada durante 15 min a 50 °C. A continuación, el etanol y la piridina excedentes, así como el acetato de etilo y el ácido acético formados fueron evaporados bajo presión reducida. El producto fue precipitado en agua, filtrado y se realizó

un lavado con 15 mL de acetona. Se obtuvo un polvo café insoluble en ciclohexano, tolueno, éter de petróleo, acetona, etanol, cloroformo, THF, DMF, DMSO y agua, y soluble en soluciones acuosas de NaOH (5% m/V). **Rendimiento:** 0.2731 g. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3197  $\nu\text{NH}$ , 2931  $\nu\text{CH}$ , 1701  $\nu\text{C=O}$ , 1600  $\nu\text{C=N}$ , 1160  $\nu\text{C-O}$ , 1010  $\nu\text{N-N}$ . **RMN- $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}+\text{KOH}$ ): 8.12-7.25 (3H, señal ancha, Ar-H); 7.13-5.84 (5H, señal ancha, Ar-H); 3.34-2.51(3H, señal ancha,  $\text{CH}_3$ ); 2.42-0.78 (8H, señal ancha, CH,  $\text{CH}_2$ ).

**Síntesis del polielectrolito 99.** En un matraz de una boca adaptado a un refrigerante se colocaron 0.250 g de **96**, 5 mL de  $\text{Ac}_2\text{O}$  y 5 mL de piridina. La mezcla fue calentada a reflujo por 7 h. La reacción fue detenida por adición de 25 mL de EtOH a la mezcla de reacción. La fase líquida fue evaporada bajo presión reducida. Posteriormente, el producto fue precipitado en 25 mL de agua. El sólido formado fue filtrado y secado. Se obtuvo como producto un polvo café soluble en NaOH acuoso (2% m/V) e insoluble en disolventes orgánicos como ciclohexano, tolueno, acetona, cloroformo, acetato de etilo, etanol, DMF y DMSO. **Rendimiento:** 0.2704 g. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3220  $\nu\text{NH}$ , 2931  $\nu\text{CH}$ , 1702  $\nu\text{C=O}$ , 1660  $\nu\text{C=O}$ , 1603  $\nu\text{C=N}$ , 1016  $\nu\text{N-N}$ . **RMN- $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}+\text{NaOH}$ ): 9.41 (s,  $\text{NH}$ ); 7.03 (m, Ar-H); 6.58 (s,  $\text{CH}_{\text{heterocíclico}}$ ); 6.55 (m, Ar-H); 2.00 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.90 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.88-1.25 (señal ancha,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ). **RMN- $^{13}\text{C}$**  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}+\text{NaOH}$ ): 170.3 ( $-\text{COOH}$ ); 166.6 ( $-\text{CON-}$ ); 160.6 ( $-\text{CON-}$ ); 126.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 118.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 65.9 ( $\text{CH}_{\text{heterocíclico}}$ ); 24.9 ( $-\text{CH}_3$ ); 21.2 ( $-\text{CH}_3$ ).

**Síntesis del polielectrolito 100.** En un matraz de una boca adaptado a un condensador se colocaron 0.5 g del polielectrolito **96**, 0.4942 g (2.88 mmol) de anhídrido  $\alpha$ -cloroacético, 0.4839 g (5.76 mmol) de bicarbonato de sodio y 25 mL de 1,4-dioxano. La mezcla fue calentada a reflujo por 24 h. Al término de la reacción el dioxano fue evaporado bajo presión reducida obteniéndose un sólido color amarillo. El producto fue lavado en agua, filtrado y secado obteniendo un polvo color amarillo. El producto fue soluble en soluciones acuosas de NaOH (5% m/V). **Rendimiento:** 0.5377 g. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3169  $\nu\text{NH}$ , 2925  $\nu\text{CH}$ , 1728  $\nu\text{C=O}$ , 1695  $\nu\text{C=O}$ , 1638  $\nu\text{C=N}$ , 1622  $\nu\text{C=N}$ , 1229  $\nu\text{C-O}$ , 1197  $\nu\text{C-O}$ , 1162  $\nu\text{C-O}$ . **RMN- $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}+\text{KOH}$ ): 8.39 (1H, s,  $\text{N=CH}$ ); 7.51 (4H, m, Ar-H); 6.61 (4H, m, Ar-H); 3.90 (2H, s,  $\text{CH}_2$  heterocíclico); 2.30-1.14 (12H, señal ancha, CH,  $\text{CH}_2$ ).

**Síntesis del polielectrolito 101.** En un tubo de vidrio con tapa se colocaron 0.5 g (0.012 mmol) del polielectrolito **84**, 0.3034 g (2 mmol) de 2-amino-1,3,4-tiadiazol y 2 mL

de DMF. La mezcla fue calentada a 150 °C por 24 h, al término de la reacción la solución fue concentrada por evaporación y se adicionaron 20 mL de etanol para precipitar el producto. El sólido fue filtrado y lavado en 15 mL de una mezcla etanol agua (3:1). Por último, fue secado bajo presión reducida. **Rendimiento:** 0.4417 g. **FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3178  $\nu\text{OH}$ ; 2925  $\nu\text{CH}$ ; 1692  $\nu\text{C=O}$ ; 1609  $\nu\text{C=N}$ ; 1515  $\nu\text{C=C}$ ; 1437  $\nu\text{C=N}$ ; 1300, 1224, 1162,  $\nu\text{C-O}$ ; 1041  $\nu\text{N=N}$ ; 421  $\delta\text{NCS}$ . **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ): 12.47 (1H, señal ancha, CH heterocíclico); 9.03 (1H, señal ancha, N=CH); 8.49-5.62 (4H, señal ancha, Ar-H); 3.24-0.68 (9H, señal ancha, CH,  $\text{CH}_2$ ).

#### 2.2.4. Síntesis de nanopartículas de Au y Ag

La síntesis de nanopartículas de Au y Ag fue realizada por el método coloidal utilizando los polielectrolitos y macroelectrolitos sintetizados. Durante la síntesis se evaluó si los polielectrolitos o compuestos hexa-sustituídos actúan como agentes estabilizadores y/o reductores. Cuando el polielectrolito o compuestos hexa-sustituídos no redujo los iones metálicos se empleó una solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  ( $1 \times 10^{-2}$  M) como agente reductor. Se prepararon soluciones acuosas de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{AgNO}_3$  ( $1 \times 10^{-3}$  M) en agua desionizada ( $\rho=18 \text{ M}\Omega$ ).

Para la síntesis de nanopartículas empleando el polielectrolito **80** y el macroelectrolito **83**, ambos con grupos tetrazol, se emplearon soluciones con concentración de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (en NaOH 0.2 M) y  $1 \times 10^{-3}$  M (en NaOH 0.01 M) respectivamente. En un vial de vidrio se mezclaron 2.5 mL de la solución de **80** y 1 mL de la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente. La mezcla fue agitada manualmente para homogenizar la solución y se adicionaron 0.2 mL de la solución de  $\text{NaBH}_4$ . La mezcla fue agitada nuevamente y después permaneció en reposo y protegida de la luz. Del mismo modo, se prepararon nanopartículas de Ag utilizando 2 mL de la solución de **80**, 1 mL de la solución de  $\text{AgNO}_3$  y 0.2 mL de la solución de  $\text{NaBH}_4$ . La síntesis de nanopartículas de Au y Ag con el macroelectrolito **83** fue realizada bajo el mismo procedimiento utilizando 2 mL de las soluciones de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{AgNO}_3$ , 2 mL de la solución de **83** y 0.3 mL de la solución de  $\text{NaBH}_4$ .

La síntesis de nanopartículas de Au y Ag con el polielectrolito **85** fue realizada en medio acuoso. Se preparó una solución del polielectrolito **85** ( $1500 \text{ mg L}^{-1}$ ) en NaOH 0.01 M. Posteriormente, se mezclaron 2 mL de esta solución con 1 mL de las soluciones de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{AgNO}_3$ . Las soluciones obtenidas fueron mantenidas a temperatura ambiente y protegidas de la luz. Para el resto de los polielectrolitos con grupos heterocíclicos nitrogenado-oxigenados (**87-89**) se prepararon soluciones en DMF con concentración de  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  de los polielectrolitos. Las soluciones de los compuestos hexa-sustituídos (**92-95**) fueron preparadas en DMF con concentración  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Se mezclaron 3 mL de estas soluciones con 0.5 mL de las soluciones de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{AgNO}_3$  y 0.2 mL de la solución de  $\text{NaBH}_4$ . Las soluciones fueron mantenidas a temperatura ambiente y protegidas de la luz.

Los polielectrolitos con heterociclos nitrogenado-azufrados **96-101** fueron empleados como agentes reductores de  $\text{Au}^{3+}$  y como estabilizadores de nanopartículas de Au. Se prepararon soluciones con una concentración de  $1500 \text{ mg/L}$  de los polielectrolitos en NaOH 0.01 M. Se mezclaron 2 mL de la solución de polielectrolito y 1 mL de la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Las soluciones obtenidas fueron calentadas a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  en un baño de glicerina precalentado. El tiempo de reacción para la síntesis realizada con el polielectrolito **96** fue de 120 min, para el resto de las reacciones fue 5 h. Posteriormente, las soluciones coloidales permanecieron en reposo a temperatura ambiente protegidas de la luz.

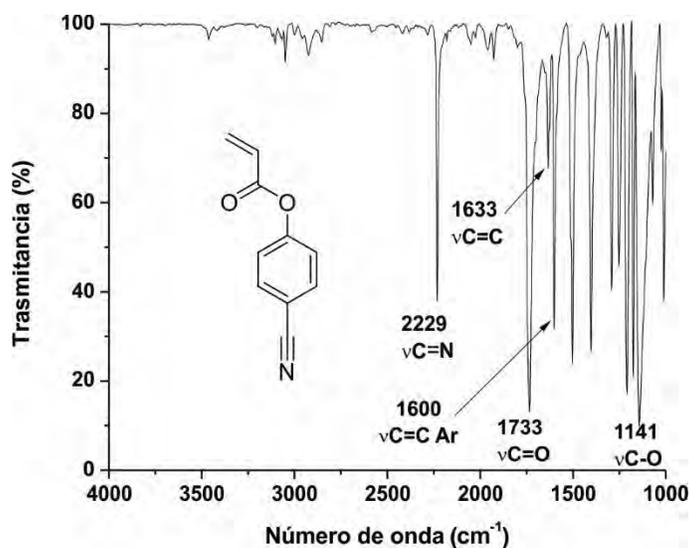
Todas las soluciones fueron monitoreadas mediante espectrofotometría UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 2L utilizando cubetas de cuarzo con dimensiones de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ . La forma y tamaño de las nanopartículas fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las muestras fueron preparadas en rejillas de cobre recubiertas de grafito. Se depositó una gota de las soluciones coloidales y posteriormente fueron evaporadas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  en vacío.

## 2.3. Resultados y discusión

### 2.3.1. Caracterización de polielectrolitos con grupos tetrazol

De acuerdo con la sección experimental, el monómero **78** fue sintetizado mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica entre el 4-cianofenol y el cloruro de aciloilo. Por lo tanto, las principales evidencias de la obtención del compuesto **78** están dadas por la presencia de bandas en el espectro de FT-IR debidas al grupo funcional éster.

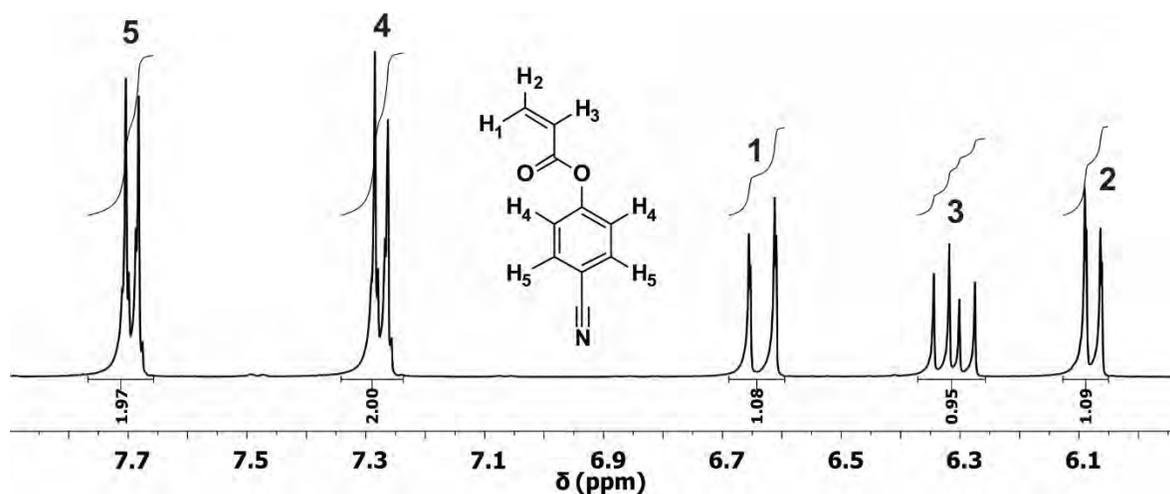
En el espectro de FT-IR del monómero **78** (Figura 2), se observa una banda de absorción en  $1733\text{ cm}^{-1}$  debida al modo de vibración  $\nu\text{C=O}$  del grupo éster. Esta banda constituye la principal evidencia de la obtención del monómero, así como la banda de absorción observada en  $1141\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu\text{C-O}$  también del grupo éster. La banda de absorción en  $1633\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C=C}$  del grupo alqueno, la cual es característica de los ésteres acrílicos y que también constituye una evidencia importante de la obtención de **78**. El espectro también muestra una banda de absorción en  $1600\text{ cm}^{-1}$  la cual fue atribuida a la vibración  $\nu\text{C=C}$  del anillo aromático. Finalmente, la señal observada en  $2229\text{ cm}^{-1}$  fue asignada al modo de vibración  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  del grupo nitrilo.



**Figura 2.** Espectro de FT-IR del monómero **78**.

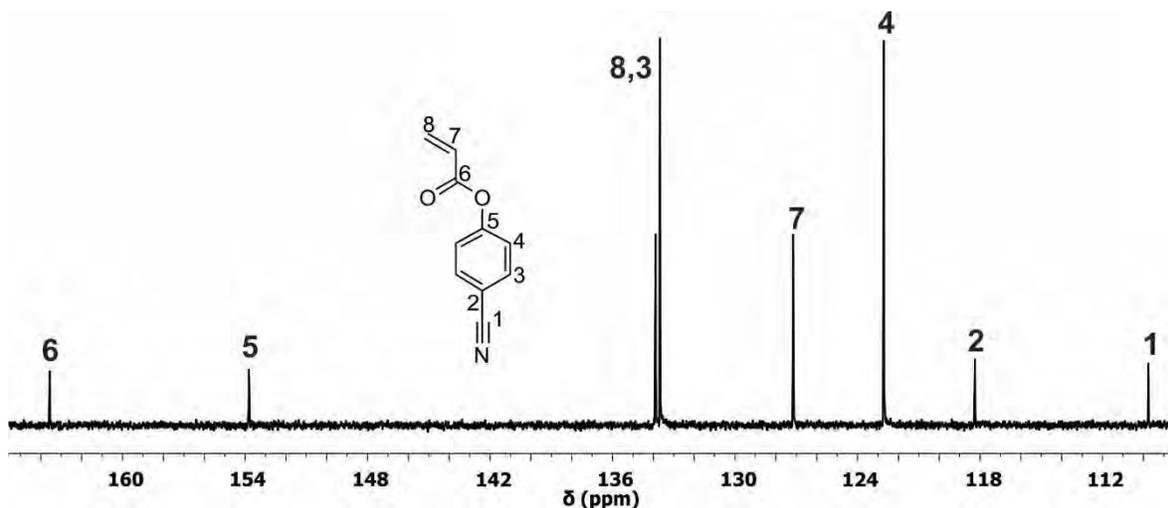
El espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **78** se muestra en la Figura 3. El espectro muestra 5 señales que integran un total de 7 protones y que corresponden a los diferentes tipos de protones en la estructura del monómero. Las principales evidencias de la obtención de este monómero

son las tres señales observadas en el rango de 6.65 a 6.08 ppm que fueron atribuidas a los protones vinílicos. La señal doble de doble observada en 6.33 ppm integra para 1 protón y fue atribuida al protón del metino (H<sub>3</sub>) del grupo vinilo. La señal doble de doble observada en 6.65 ppm integra para 1 protón y fue asignada al protón vinílico en posición trans ( $J_{trans} = 17.28$  Hz) con respecto a H<sub>3</sub>. La señal dd observada en 6.09 ppm que integra para 1 protón fue asignada al protón vinílico en posición cis ( $J_{cis} = 10.45$  Hz) con respecto a H<sub>3</sub>. Finalmente, en 7.71 y en 7.29 ppm se observan dos señales múltiples que integran para dos protones cada una, las cuales fueron atribuidas a los protones aromáticos del monómero **78**.



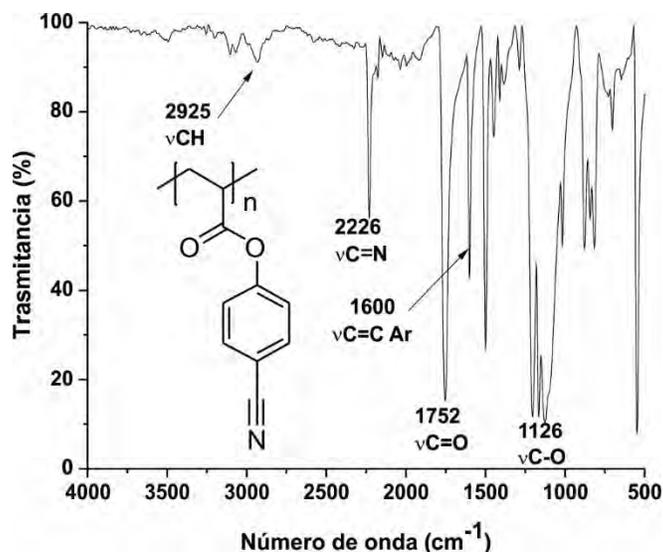
**Figura 3.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del monómero **78** obtenido a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub>.

El espectro de RMN-<sup>13</sup>C del monómero **78** (Figura 4) muestra ocho señales en el rango de 163.58 a 109.75 ppm. La asignación de las señales fue realizada mediante HSQC y HMBC (véanse los anexos 1-2). Las principales evidencias de la obtención del monómero **78** son las señales observadas en 133.89 y 127.16 ppm que fueron asignadas a los carbonos del grupo vinilo. La señal en 133.89 ppm fue atribuida al carbono terminal, mientras que la señal en 127.16 ppm fue atribuida al carbono del metino. La señal observada en 163.57 ppm fue atribuida al carbono del carbonilo del grupo éster. Por su parte, las señales observadas en 153.81, 133.69, 122.16 y 109.76 ppm fueron atribuidas a los carbonos del anillo aromático. Finalmente, la señal observada en 118.65 ppm fue atribuida al carbono del grupo nitrilo.



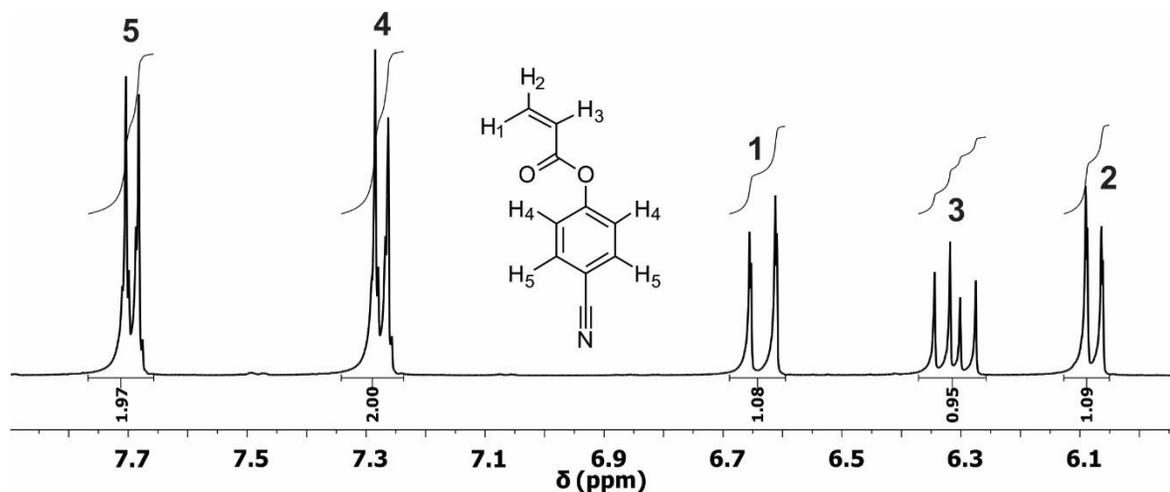
**Figura 4.** Espectro de RMN-<sup>13</sup>C del compuesto **78** obtenido a 100 MHz en CDCl<sub>3</sub>.

En la Figura 5 se muestra el espectro de FT-IR del polímero **79**. La principal evidencia de su obtención es la ausencia de la banda de absorción en 1633 cm<sup>-1</sup> observada en el espectro del monómero, la cual corresponde a la vibración νC=C del grupo vinilo. Esta es una de las evidencias de la ruptura homolítica de los enlaces C=C durante la reacción de polimerización. Además, en el espectro se observa una banda de absorción en 2925 cm<sup>-1</sup> la cual fue atribuida a la vibración νC-H de los grupos metileno de la cadena polimérica principal. En el espectro también se observan bandas de absorción características del grupo éster, las cuales se localizan en 1752 y 1126 cm<sup>-1</sup> y corresponden a los modos de vibración νC=O y νC-O respectivamente. La banda de absorción presente en 1600 cm<sup>-1</sup> fue atribuida a la vibración νC=C del anillo aromático. Finalmente, la banda de absorción observada en 2226 cm<sup>-1</sup> fue asignada al modo de vibración νC≡N del grupo nitrilo.



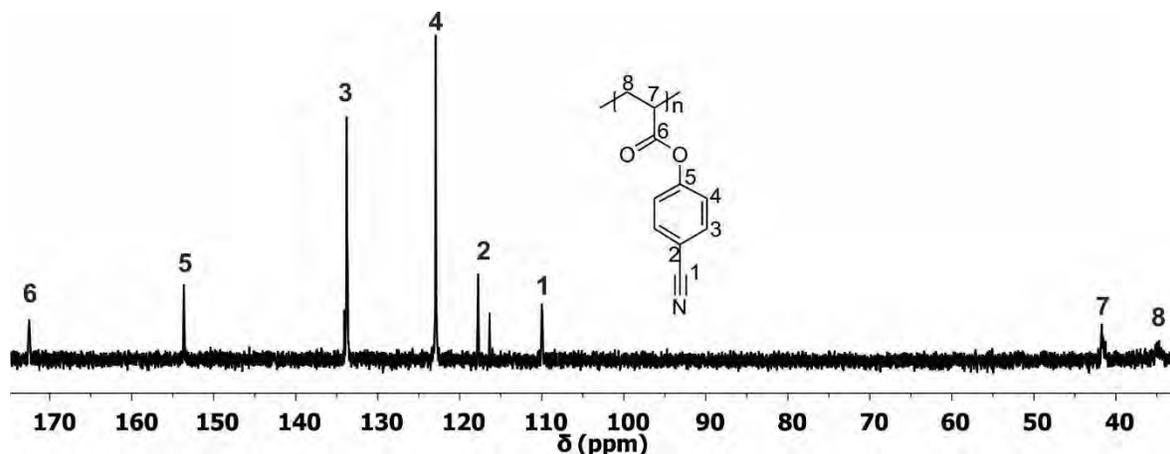
**Figura 5.** Espectro de FT-IR del polímero **79**.

La polimerización del monómero **78** también fue demostrada por espectroscopia RMN-<sup>1</sup>H (Figura 6). La principal evidencia de la obtención del poli(*p*-acrililoxibenzonitrilo) está dada por la ausencia de las señales observadas en el rango de 6.65-6.08 ppm en el espectro de **78**, las cuales corresponden a los protones vinílicos del monómero. Además, el espectro de **79** muestra señales anchas en el rango de 1 a 3 ppm las cuales fueron atribuidas a los protones de la cadena polimérica principal. Por último, el espectro muestra dos señales en el rango de 7.9 a 6.8 ppm atribuidas a los protones aromáticos.



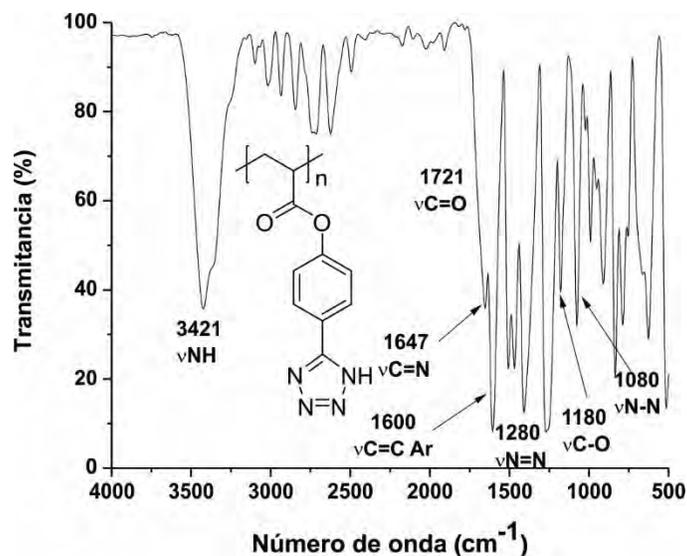
**Figura 6.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del polímero **79** obtenido a 400 MHz en DMSO-*d*<sub>6</sub>.

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (Figura 7) confirma la obtención del polímero **79** por la ausencia de las señales correspondientes al grupo vinilo (133.89 y 127.16 ppm). Mientras que en el espectro del polímero se observan dos señales en 42.45 y 29.66 ppm que fueron atribuidas a los carbonos saturados de la cadena polimérica formada durante la reacción de polimerización. Las señales observadas en 153.86 134.37, 123.16 109.45 fueron asignadas a los diferentes carbonos aromáticos. Finalmente, las señales en 172.78 y 118.45 ppm indican la presencia de los grupos carbonilo y ciano provenientes de la estructura del monómero.



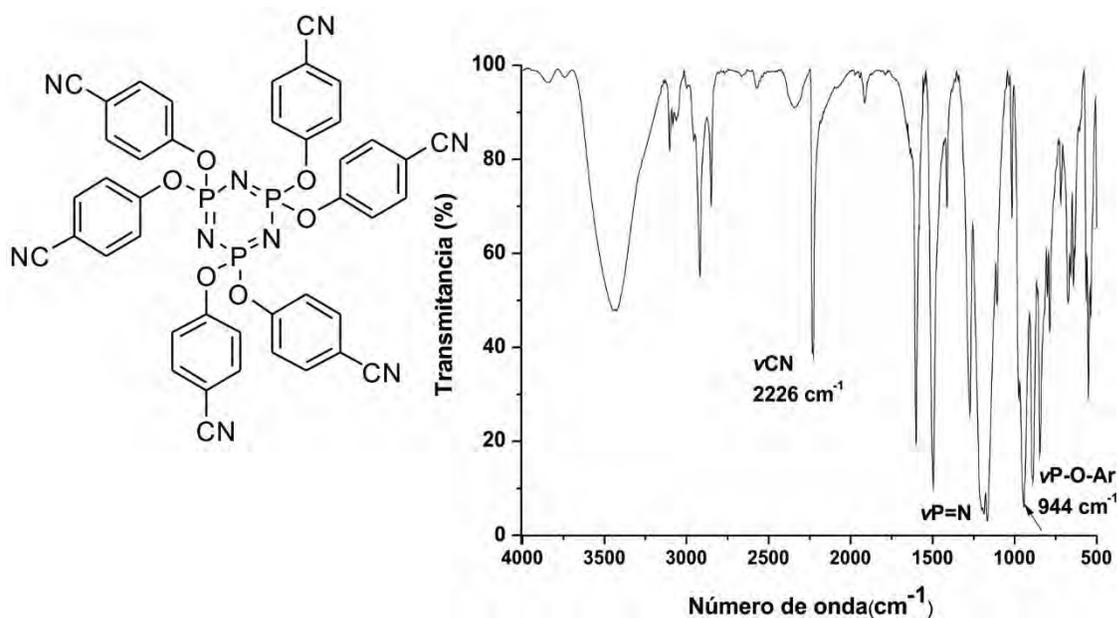
**Figura 7.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del polímero **79** obtenido a 100 MHz en acetona- $d_6$ .

La conversión del grupo nitrilo a anillos tetrazol mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar fue confirmada mediante FT-IR. El espectro del polielectrolito **80** (Figura 8) muestra una banda de absorción en  $1647\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$  del anillo heterocíclico. Además, en el espectro se observan otras bandas características del anillo tetrazol en  $1280$ ,  $1080$  y  $3421\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos de vibración  $\nu\text{N}=\text{N}$ ,  $\nu\text{N}-\text{N}$  y  $\nu\text{N}-\text{H}$  respectivamente. Además, el espectro del polielectrolito **81** muestra la ausencia de la banda de absorción del modo de vibración  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  en  $2226\text{ cm}^{-1}$  del grupo nitrilo. Estas evidencias confirman la conversión exitosa de los grupos nitrilo mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar.



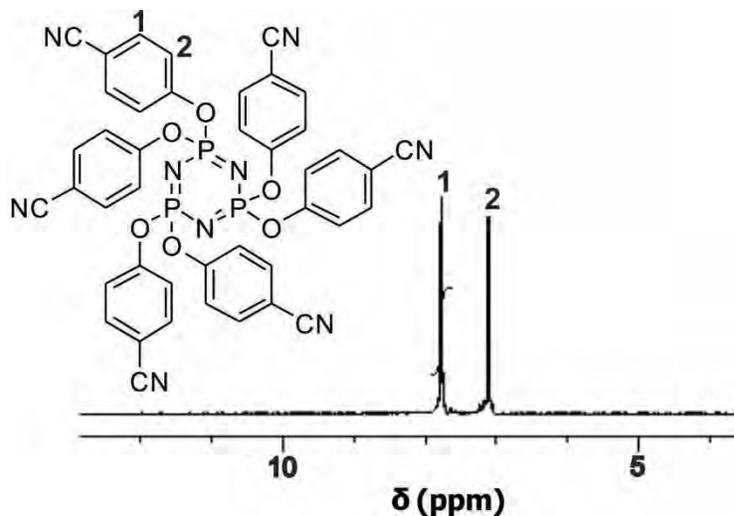
**Figura 8.** Espectro de FT-IR del polielectrolito **80**.

De la reacción de sustitución nucleofílica entre el 4-cianofenol y el hexaclorociclotrifosfaceno se obtuvo el compuesto **82** y su espectro de FT-IR se muestra en la Figura 9. La principal evidencia de la obtención de **82** es la banda de absorción en  $944\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu\text{P-O-Ar}$ , correspondiente a los enlaces formados durante la reacción de sustitución nucleofílica sobre el átomo de fósforo. Además, el espectro muestra bandas de absorción en  $1202$ ,  $1188$  y  $1167\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a la vibración  $\nu\text{P=N}$  del anillo ciclotrifosfaceno. Por su parte, la banda de absorción en  $2226\text{ cm}^{-1}$  asignada al modo de vibración  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  muestra la presencia de grupos nitrilo en la estructura. Finalmente, la banda de absorción en  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu\text{C=C}$  del anillo aromático.



**Figura 9.** Espectro de FT-IR del compuesto **82**.

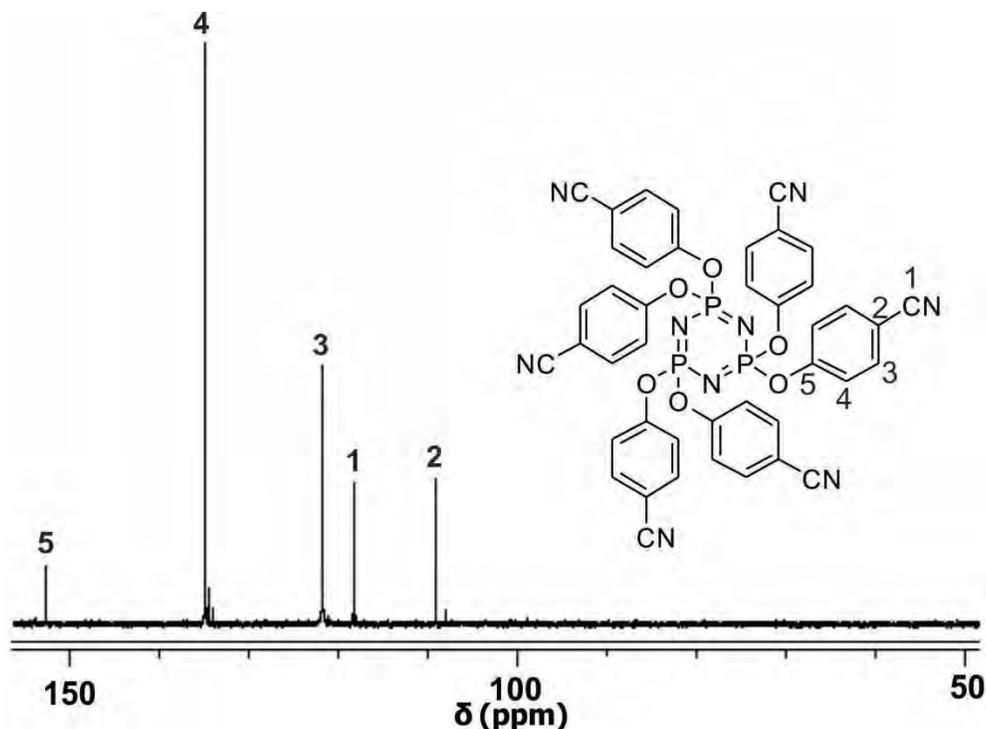
El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **82** (Figura 10) muestra dos señales dobles en el rango de 7.9 a 7 ppm, las cuales fueron atribuidas a los protones aromáticos de la estructura.



**Figura 10.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **82** obtenido a 400 MHz en DMSO- $d_6$ .

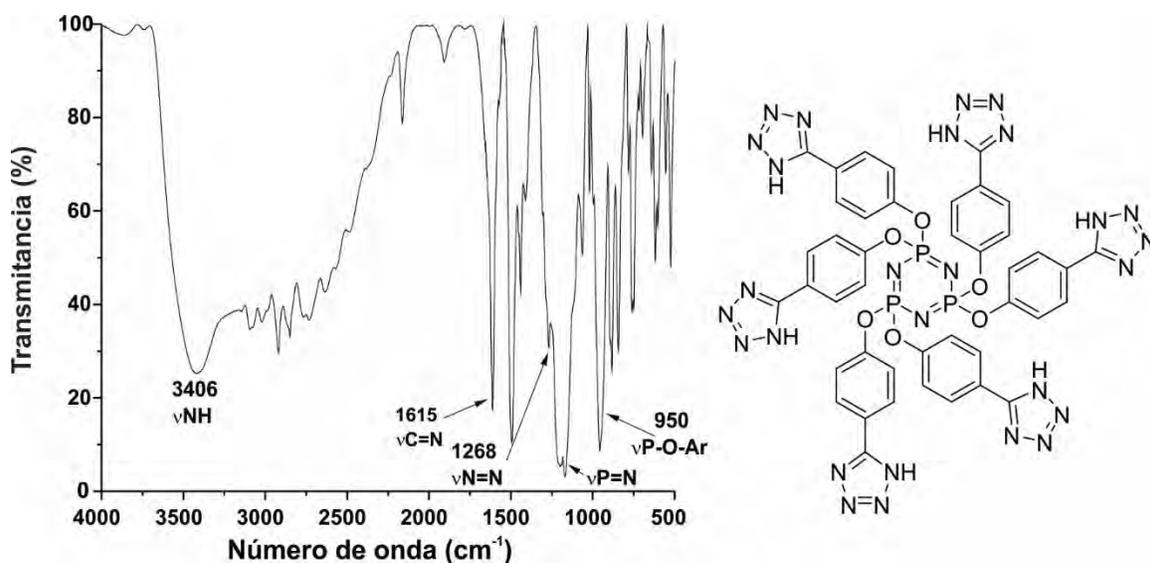
En la Figura 11 se muestra el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto **82**. El espectro muestra 5 señales que corresponden a los diferentes tipos de carbonos presentes en la estructura. La señal en 118.3 ppm fue atribuida al carbono del grupo nitrilo. Mientras que la señal en 152.8 ppm fue asignada al carbono aromático unido al átomo de oxígeno. La señal

en 109.3 ppm corresponde al carbono aromático unido al grupo nitrilo. Finalmente, las señales observadas en 135.0 y 122.0 ppm son debidas a los carbonos aromáticos no sustituidos del compuesto **82**.



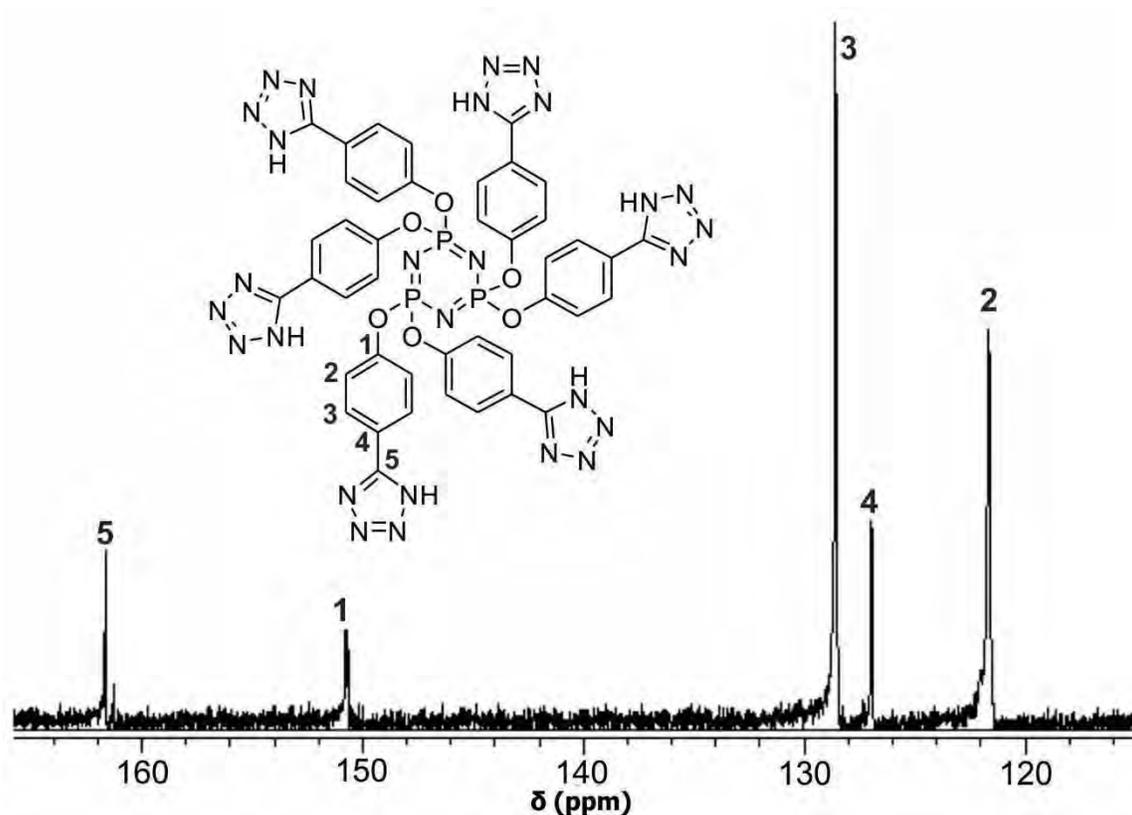
**Figura 11.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto **82** obtenido a 100 MHz en DMSO- $d_6$ .

A partir del compuesto **82** se obtuvo el macroelectrolito **86** mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar. En la Figura 12 se muestra el espectro de FT-IR del macroelectrolito **83**. La principal evidencia de la obtención de este macroelectrolito es la banda de absorción observada en  $1615\text{ cm}^{-1}$  atribuida al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$  del anillo heterocíclico. Además, el espectro muestra otras bandas características del anillo tetrazol en  $1268\text{ cm}^{-1}$  y  $1019\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a los modos de vibración  $\nu\text{N}=\text{N}$  y  $\nu\text{N}-\text{N}$ . La ausencia de la banda de absorción en  $2222\text{ cm}^{-1}$  del grupo nitrilo muestra la conversión completa de grupos nitrilo a anillos tetrazol.



**Figura 12.** Espectro de FT-IR del compuesto **83**.

El espectro de RMN-<sup>13</sup>C del macroelectrolito **83** se muestra en la Figura 13. El espectro muestra 5 señales que corresponden a los diferentes tipos de carbonos de la estructura. La evidencia más importante de la obtención del compuesto **5** es la señal observada en 161.3 ppm que corresponde al átomo del carbono del anillo heterocíclico, la cual confirma la conversión de los grupos nitrilo a anillos tetrazol mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar. La ausencia de la señal presente en 118 ppm asignada al grupo nitrilo confirma que la conversión de grupos nitrilo fue completa.



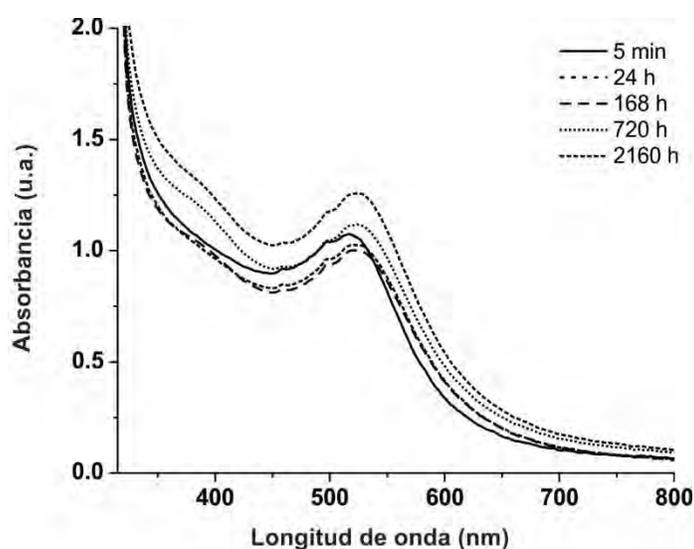
**Figura 13.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del macroelectrolito **83** obtenido a 400 MHz en  $\text{D}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro.

### 2.3.2. Caracterización de las nanopartículas estabilizadas con polielectrolitos con heterociclos nitrogenados

La formación de nanopartículas de Au y Ag usando los polielectrolitos sintetizados fue monitoreada *in situ* por espectroscopía de absorción UV-Vis. Es bien sabido que las nanopartículas de metales nobles exhiben una fuerte banda de absorción en la región UV-Vis debido a la resonancia del plasmón superficial (RPS).

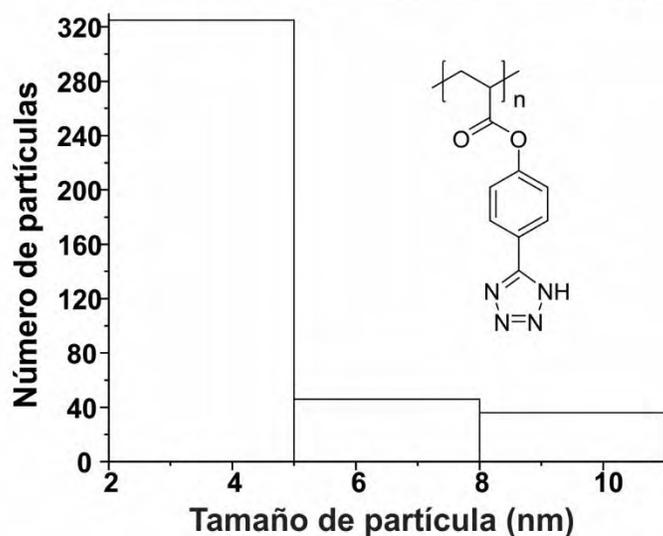
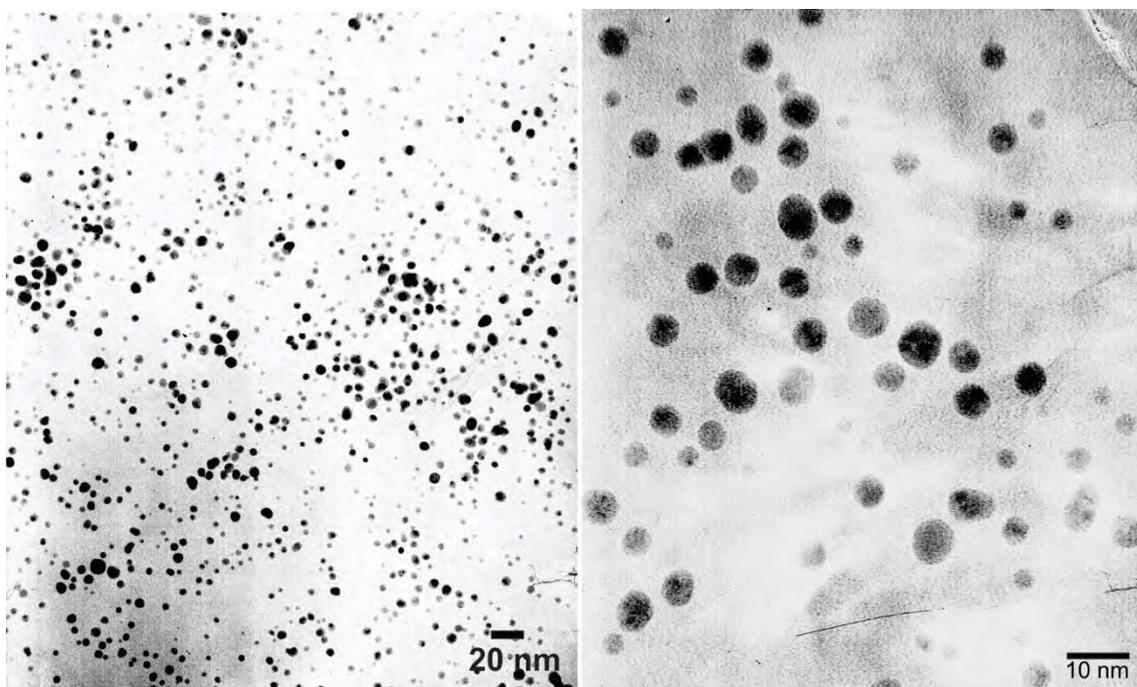
La Figura 14 muestra la evolución temporal del espectro de UV-Vis de las nanopartículas de Au sintetizadas con el polielectrolito **80** utilizando  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. Después de añadir el agente reductor, el espectro de la solución coloidal muestra una banda de absorción en 517 nm atribuida a la banda de RPS de nanopartículas de Au. Esta banda de absorción es la principal evidencia de la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  y de la formación de nanopartículas de Au. Conforme incrementa el tiempo de reacción, la banda de

RPS incrementó su intensidad hasta llegar a una intensidad máxima a las 2160 h. La posición final de la banda fue 523 y posteriormente no se observaron cambios. El incremento en la intensidad de la banda de RPS fue atribuido al incremento en la concentración de nanopartículas formadas, mientras que el cambio en la posición fue atribuido a un incremento en el tamaño promedio de las nanopartículas. Las nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito **80** permanecieron estables en la solución coloidal por varios meses y no se observó precipitación. Finalmente, la solución del polielectrolito **80** y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mostraba inicialmente color amarillo y después de adicionar  $\text{NaBH}_4$  la solución adquirió un color rojo. Este cambio de color es otra evidencia de la formación de nanopartículas de Au.



**Figura 14.** Evolución temporal del espectro de UV-Vis de las nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito **80**.

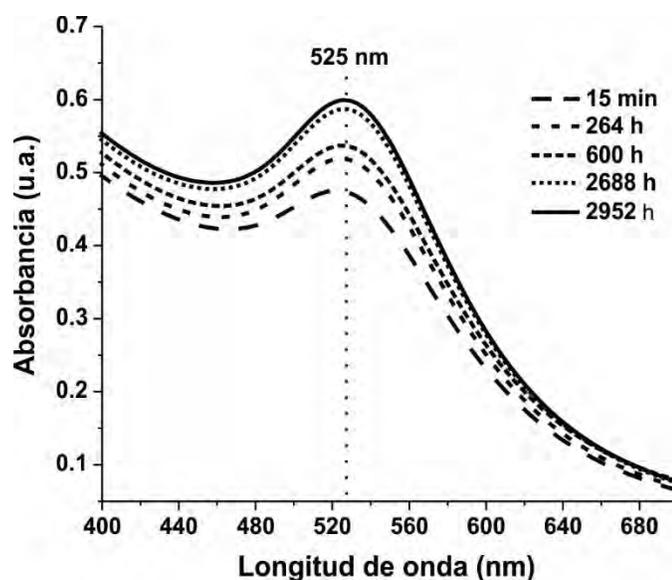
La Figura **15** muestra las imágenes de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito **80** en solución coloidal después de 3 días de reacción. Las imágenes de TEM revelan la formación de nanopartículas de Au con un rango de tamaño entre 2 y 11 nm, las cuales tienen una forma cuasi esférica y un diámetro promedio de 4 nm. Estos resultados muestran que el polielectrolito **80** es un buen agente estabilizante de nanopartículas coloidales de Au, porque controla su forma y tamaño.



**Figura 15.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito **80** y su histograma de distribución de tamaño.

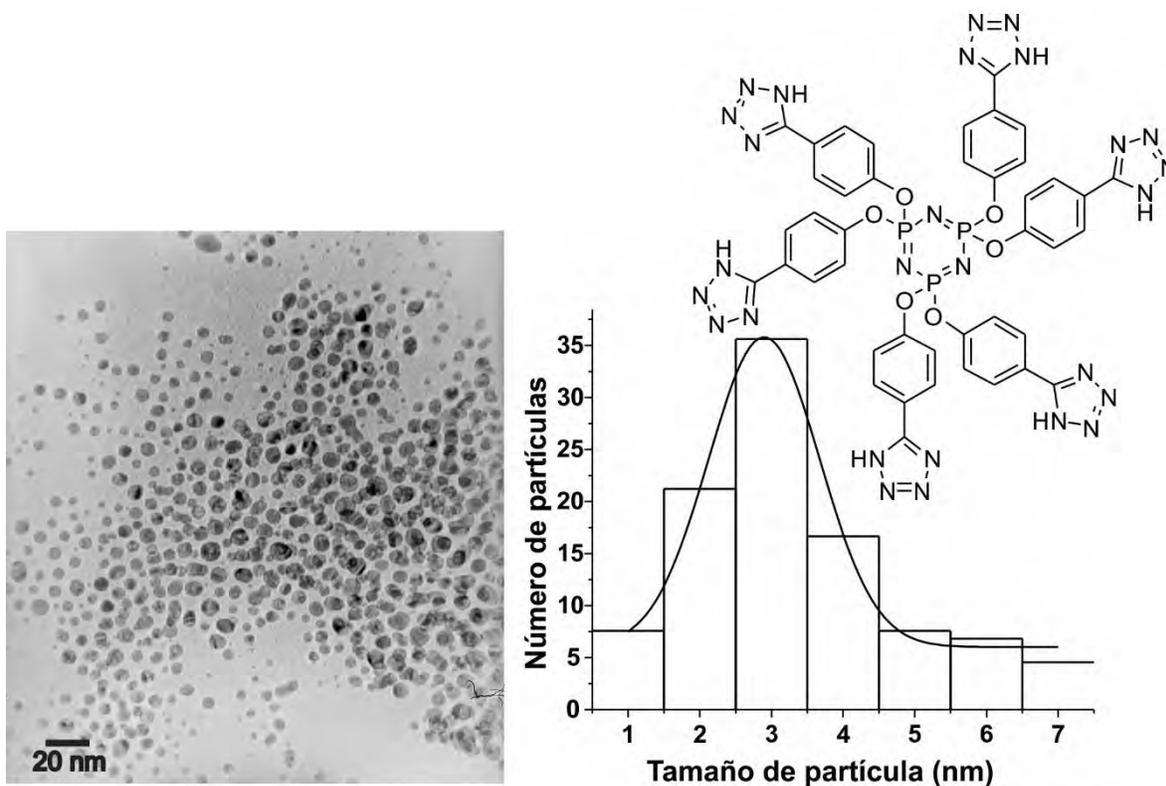
Los espectros de UV-Vis de la solución coloidal obtenida después de mezclar el  $\text{NaBH}_4$  con la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y el macroelectrolito **83** se muestran en la Figura 16. Cuando se adicionó el  $\text{NaBH}_4$  a la solución que contenía  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y al macroelectrolito **83**, se observó un cambio de color de amarillo a violeta indicando la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  y la formación de nanopartículas de Au. A los 15 minutos de reacción el espectro de la solución coloidal mostro la banda de RPS de nanopartículas de Au

en 525 nm. Al incrementar el tiempo de reacción, se observó un aumento en la intensidad de la banda de RPS como consecuencia del incremento de la concentración de nanopartículas formadas. Después de 4 meses, la solución coloidal alcanzó la estabilización, no se observó la formación de precipitados indicando una estabilidad elevada de la solución coloidal. Los espectros de UV-Vis mostraron que la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  ocurrió de forma lenta.



**Figura 16.** Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el macroelectrolito **83**.

La caracterización por TEM mostró que el macroelectrolito **83** fue capaz de controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas de Au. La Figura 17 muestra una imagen de TEM de nanopartículas de Au a las 264 h de reacción. La imagen reveló la formación de nanopartículas de Au con forma cuasi-esférica con tamaño entre 1 y 7 nm y tamaño promedio de 3 nm.

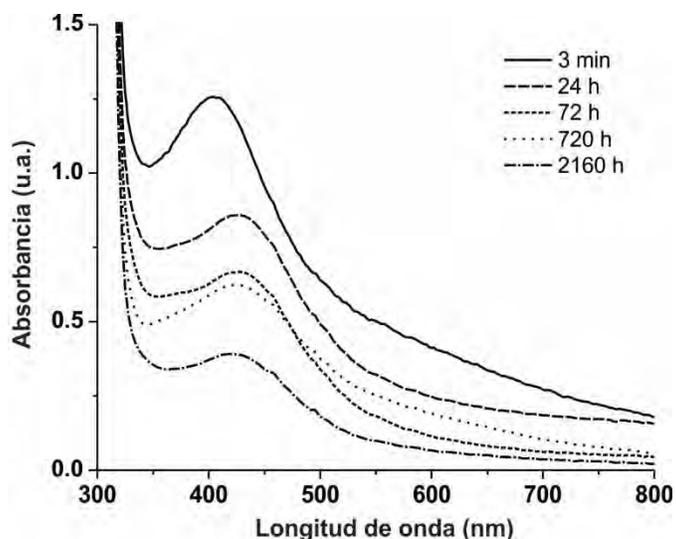


**Figura 17.** Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito **83** y su histograma de distribución de tamaño.

De lo anterior, se observa que el polielectrolito **80** y el macroelectrolito **83** son buenos agentes estabilizantes de nanopartículas de Au. Sin embargo, el polielectrolito **80** condujo a la obtención de nanopartículas de Au con tamaño promedio menor que las obtenidas con el macroelectrolito **83**. Esto es debido al peso molecular mayor del polielectrolito **80**, el cual ejerce mayor control sobre el crecimiento de las nanopartículas de Au mediante efectos estéricos y electrostáticos. Además, ambas soluciones coloidales estabilizadas con el polielectrolito **80** y el macroelectrolito **83** mostraron alta estabilidad por varios meses. La afinidad elevada entre el anillo tetrazol y los átomos de Au contribuye significativamente a su estabilidad.

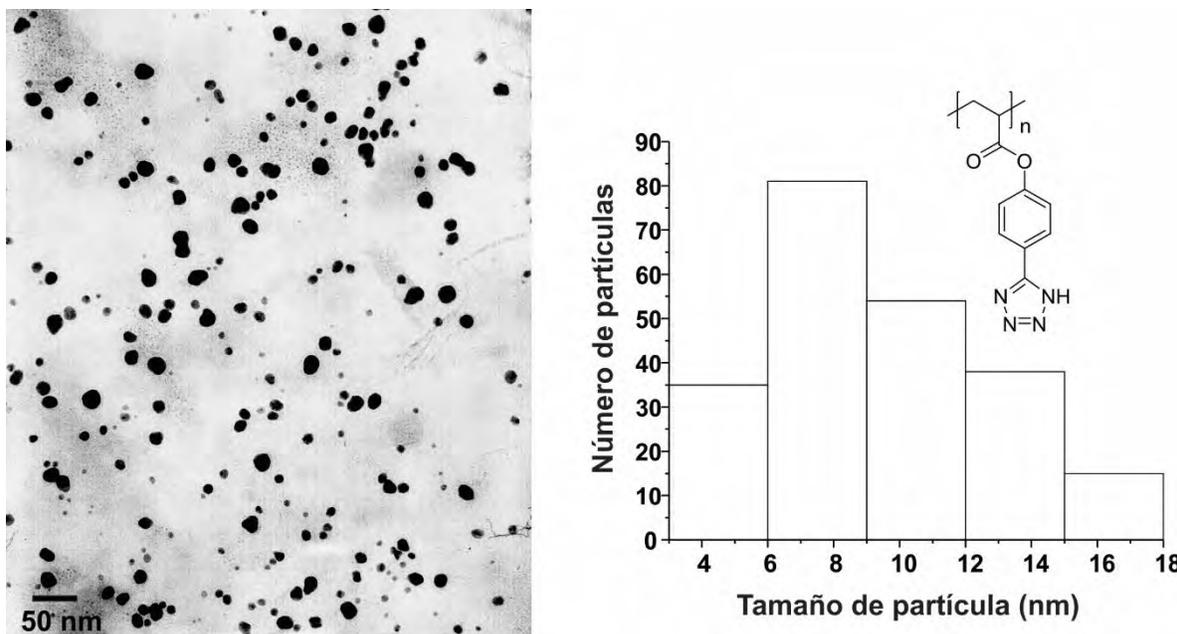
La formación de nanopartículas de Ag usando el polielectrolito **80** fue monitoreada también por espectroscopia UV-Vis. La Figura 18 muestra la evolución temporal de los espectros de UV-Vis de la solución coloidal obtenida después de añadir  $\text{NaBH}_4$  a la solución del  $\text{AgNO}_3$  y polielectrolito **80**. El espectro de la solución coloidal a los 3 minutos de reacción muestra una banda de absorción en 402 nm atribuida a la RPS de nanopartículas de Ag.

Conforme incrementa el tiempo de reacción, la banda de RPS muestra un desplazamiento en su posición hasta 422 nm y la intensidad de la banda de RPS disminuye. Simultáneamente, se observó la formación de un precipitado café. Esto indica que las nanopartículas de Ag tienen poca estabilidad en la solución coloidal y por consecuencia tienden a la coalescencia. Sin embargo, después de 2160 h de reacción la banda de RPS no presenta más cambios, lo cual indica que el sistema alcanzó cierta estabilidad.



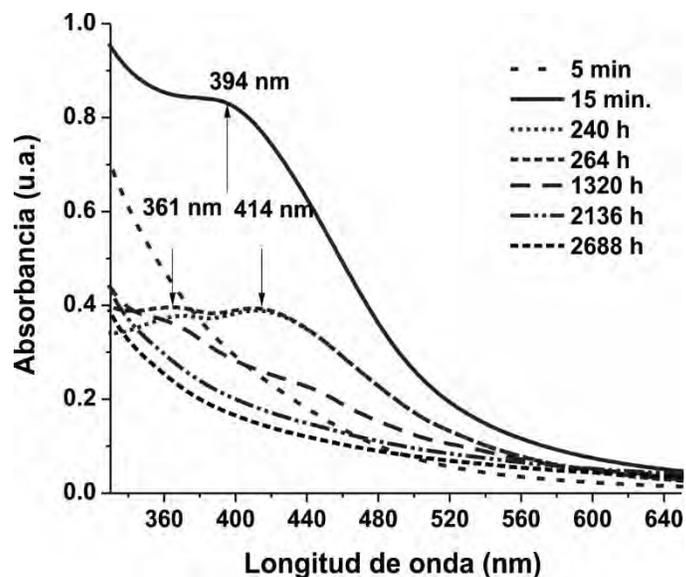
**Figura 18.** Evolución temporal del espectro de UV-vis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polielectrolito **80**.

La Figura 19 muestra una imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polielectrolito **80** después de 72 de reacción. Aun cuando las nanopartículas de Ag estabilizadas por el polielectrolito **80** presentaron menos estabilidad, estas fueron obtenidas con forma y tamaño controlados. La imagen revela que las nanopartículas obtenidas tienen forma cuasi-esférica y que su tamaño oscila entre 3 y 18 nm, el tamaño promedio de las nanopartículas fue de 10 nm. Cabe mencionar, que el control de tamaño de las nanopartículas de Ag fue menor que el observado en las nanopartículas de Au, tal como lo muestran los histogramas de distribución de tamaño.



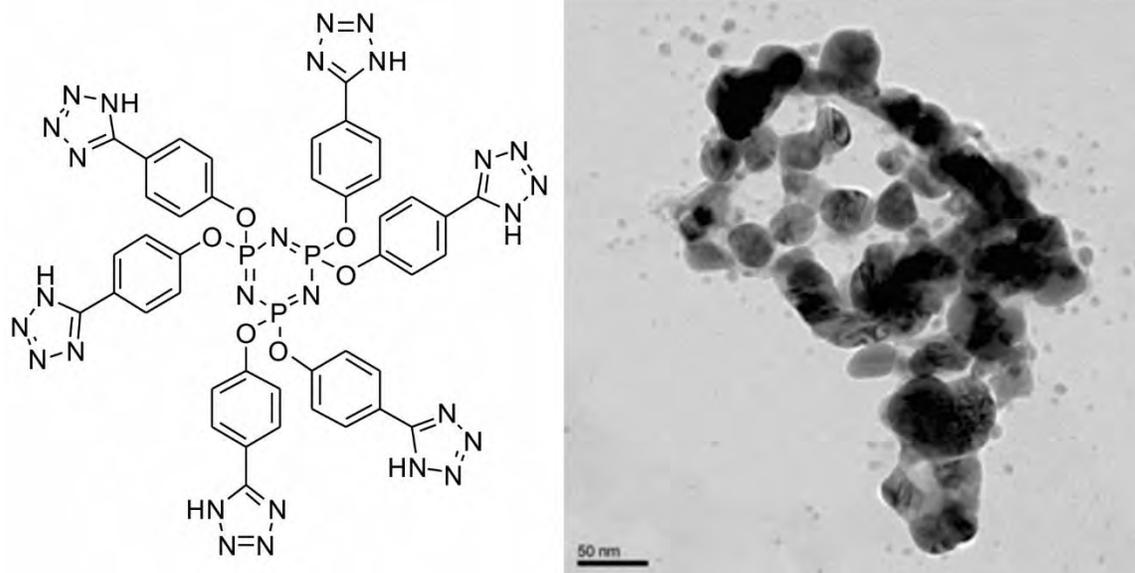
**Figura 19.** Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **80** y su histograma de distribución de tamaño.

El macroelectrolito **83** no fue capaz de estabilizar las nanopartículas de Ag en solución coloidal. La Figura 20 muestra los espectros de UV-Vis de la solución coloidal obtenida al mezclar  $\text{NaBH}_4$  acuoso con las soluciones de  $\text{AgNO}_3$  y el macroelectrolito **83**. 5 minutos después de adicionar el agente reductor, la solución incolora con el macroelectrolito cambió a amarillo. Al mismo tiempo, el espectro de UV-Vis de la solución mostró la banda de RPS en 394 nm debido a la presencia de nanopartículas de Ag. A las 240 h, el espectro de la solución mostró dos puntos máximos en 414 y 361 nm. Estos fueron atribuidos a la distribución bimodal de tamaño de las nanopartículas de Ag. La solución coloidal de nanopartículas de Ag permaneció estable hasta las 600 h. Después la intensidad de la banda de RPS comenzó a disminuir hasta desaparecer. Simultáneamente, la solución coloidal adquirió un aspecto incoloro y se observó la formación de un precipitado. Las nanopartículas estabilizadas por el macroelectrolito **83** permanecieron estables en la solución coloidal sólo por 25 días.



**Figura 20.** Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el macroelectrolito **83**.

La caracterización por TEM de las nanopartículas de Ag mostró que el macroelectrolito **83** no fue capaz de controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas de Ag. La Figura 21 muestra una imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el macroelectrolito **83** a las 240 h de reacción. De acuerdo con la imagen las nanopartículas de Ag fueron obtenidas con una distribución de tamaño no uniforme. La imagen muestra nanopartículas de Ag de cuyo tamaño oscila entre 5 y 50 nm. Las nanopartículas más pequeñas poseen forma esférica mientras que las de mayor tamaño poseen forma irregular. Las imágenes muestran también que no existe una buena dispersión de las nanopartículas en la solución coloidal, lo cual conduce a la formación de aglomerados. La formación de estos aglomerados conduce a la coalescencia y a su posterior precipitación.



**Figura 21.** Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el macroelectrolito **83**.

Los resultados indican que el polielectrolito **80** y el macroelectrolito **83** con grupos tetrazol no son buenos agentes estabilizantes de nanopartículas de Ag. Sin embargo, comparándolos con el polielectrolito **80** es mejor agente estabilizante para este propósito. El polielectrolito **80** es capaz de controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas de Ag por periodos de tiempo cortos. Mientras que el macroelectrolito **83** no estabiliza las nanopartículas porque permite su aglomeración y posteriormente su precipitación. La baja estabilidad de las nanopartículas de plata sintetizadas con polielectrolitos con grupos tetrazol puede ser atribuida a la baja afinidad de los anillos tetrazol a los átomos de Ag. La débil interacción entre ellos no permite estabilizar las nanopartículas de Ag a través del efecto estérico, permitiendo la consecuente aglomeración y coalescencia.

### 2.3.3. Caracterización de polielectrolitos con grupos heterocíclicos nitrogenado-oxigenados

Los polielectrolitos con grupos 1,3,4-oxadiazol fueron sintetizados a partir del poli(*p*-acrililoxibenzaldehido) (**84**) y del polielectrolito **80** mediante diferentes reacciones de ciclación.

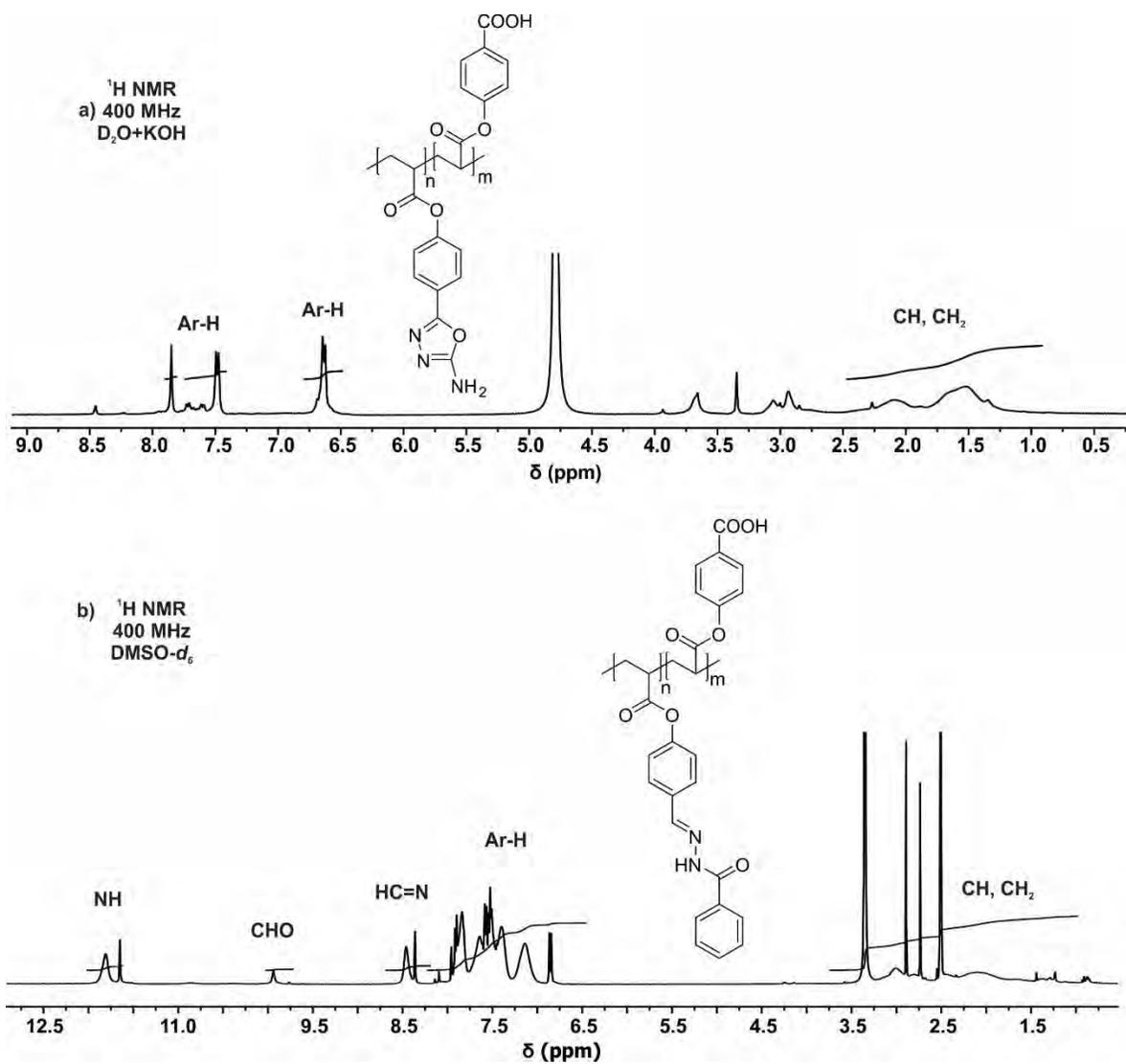
Al modificar el polímero **84** vía ciclación de semicarbazonas se obtuvo el polielectrolito **85**. Dicha transformación fue realizada mediante la formación de grupos semicarbazona y posterior ciclación oxidativa *in situ* para formar grupos 2-amino-1,3,4-oxadiazol. El espectro de FT-IR de **85** muestra dos bandas de absorción debidas al anillo heterocíclico. La absorción en  $1604\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida a la vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$  y la banda en  $1014\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la vibración  $\nu\text{N}-\text{N}$ . En el espectro también se observa una banda de absorción en  $3204\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración  $\nu\text{NH}$  del grupo amino unido al anillo heterocíclico. Las bandas de absorción en  $1195, 1162$  y  $1129\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron al modo de vibración  $\nu\text{C}-\text{O}$  del grupo éster. Finalmente, la banda en  $2919\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la vibración  $\nu\text{CH}$  de la cadena polimérica. En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **85** no se observaron señales en el rango de 8-9 ppm que correspondieran al protón imínico del grupo semicarbazona. El espectro tampoco mostró la señal en 9.84 ppm asignada al protón del grupo aldehído. Estas evidencias indican que los grupos aldehído fueron transformados a grupos 2-amino-1,3,4-oxadiazol con porcentaje de modificación elevado. Las señales en 7.75-7.41 y 6.80-6.40 ppm fueron atribuidas a los protones aromáticos del polielectrolito y la señal ancha en 2.48-0.89 fueron asignados a los protones alifáticos de la cadena polimérica.

De la reacción de **84** con benzoilhidrazida se obtuvo la benzoilhidrazona **86**. El espectro de FT-IR de **86** muestra tres bandas debidas a la vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  en 1649, 1706 y  $1752\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $1649\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó al carbonilo del grupo benzoilhidrazona, la banda en  $1706\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo aldehído, y la banda en  $1752\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó al grupo éster. La banda en  $1706\text{ cm}^{-1}$  indica que la transformación de los grupos aldehído de **84** a grupos benzoilhidrazona fue realizada en forma parcial. Las bandas en  $1603$  y  $3213\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a las vibraciones  $\nu\text{C}=\text{N}$  y  $\nu\text{NH}$  del grupo hidrazona. La banda en  $3057\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la vibración  $\nu\text{OH}$  del grupo ácido carboxílico. Finalmente, la banda en  $2927\text{ cm}^{-1}$  se asignó a la vibración  $\nu\text{CH}$  de la cadena polimérica. En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polielectrolito **86** se observaron señales debidas a los protones de tipo imínico y amídico en 8.46 y 11.80 ppm respectivamente. El espectro muestra una señal en 9.93 ppm atribuida al protón del grupo aldehído, confirmando que la transformación de este grupo a benzoilhidrazona ocurre de forma parcial. De acuerdo con la integración de las señales el porcentaje de modificación obtenido es 82 %. En el rango de 8.02 a 6.75 ppm se observan

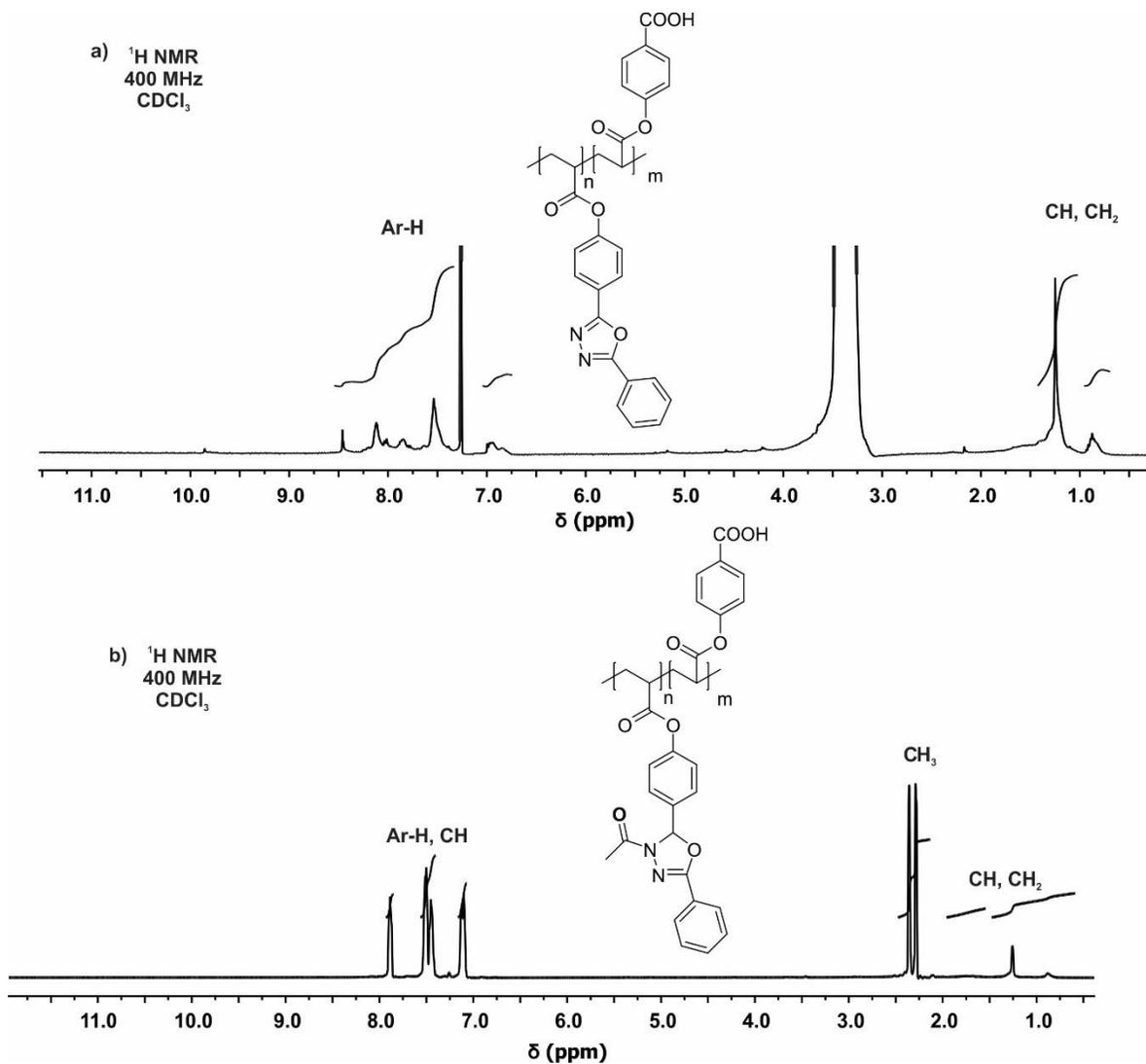
las señales debidas a los diferentes tipos de protones aromáticos. Finalmente, en el rango 3.25 a 1.51 ppm se observan las señales debidas a los protones de la cadena polimérica.

A partir del polielectrolito **86** se obtuvieron los polielectrolitos con grupos heterocíclicos **87** y **88** mediante ciclación de los grupos benzoilhidrazona. De la ciclación oxidativa con I<sub>2</sub> se obtuvo el polielectrolito **87** con grupos pendientes 2-fenil-1,3,4-oxadiazol. El espectro de RMN-<sup>1</sup>H de este polielectrolito mostró señales anchas en el rango de 8.55-6.74 ppm que fueron atribuidas a los protones de los dos anillos aromáticos unidos al anillo heterocíclico. Las señales en 1.44-1.02 y 0.96-0.70 ppm fueron asignadas a los protones de la cadena polimérica. Al tratar el polielectrolito **86** con Ac<sub>2</sub>O se obtuvo el polielectrolito **88**, el cual contiene grupos 4-acetil-2-fenil-2*H*-1,3,4-oxadiazol. Después de la ciclación, la banda de absorción en 1662 cm<sup>-1</sup> se encuentra ausente y se observa una nueva banda en 1649 cm<sup>-1</sup>. La banda ausente corresponde a la vibración  $\nu_{C=O}$  del carbonilo de la hidrazona y da evidencia de la ciclación para formar grupos oxadiazolina. La nueva banda observada corresponde a la elongación del carbonilo del grupo acetilo unido al nitrógeno acetilado. Otra evidencia de la formación del anillo heterocíclico es la banda en 1624 cm<sup>-1</sup> debida a la vibración  $\nu_{C=N}$  de la oxadiazolina, así como la ausencia de las bandas en 1603 y 3213 cm<sup>-1</sup> de la benzoilhidrazona. En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **88** muestra una señal en 2.29 ppm atribuida a los protones del grupo acetilo introducido durante la ciclación de los grupos benzoilhidrazona. En el rango de 7.92 a 7.07 ppm se observan tres grupos de señales. La señal simple en 7.09 ppm se atribuyó al protón del metino de la oxadiazolina formada por acetilación. En resto de las señales se atribuyeron a los diferentes tipos de protones aromáticos del polielectrolito **88**. El espectro de RMN-<sup>13</sup>C de este polielectrolito mostró dos señales debidas al anillo oxadiazolina en 91.7 y 155.8 ppm. La señal en 91.7 ppm fue asignada al carbono del metino heterocíclico mientras que la señal en 155.8 fue asignada al átomo de carbono cuaternario unido al átomo de nitrógeno (C=N). La señal en 168.03 ppm fue asignada al carbonilo del grupo acetilo unido al anillo heterocíclico, mientras que la señal en 21.2 ppm se atribuyó al metilo del grupo acetilo.

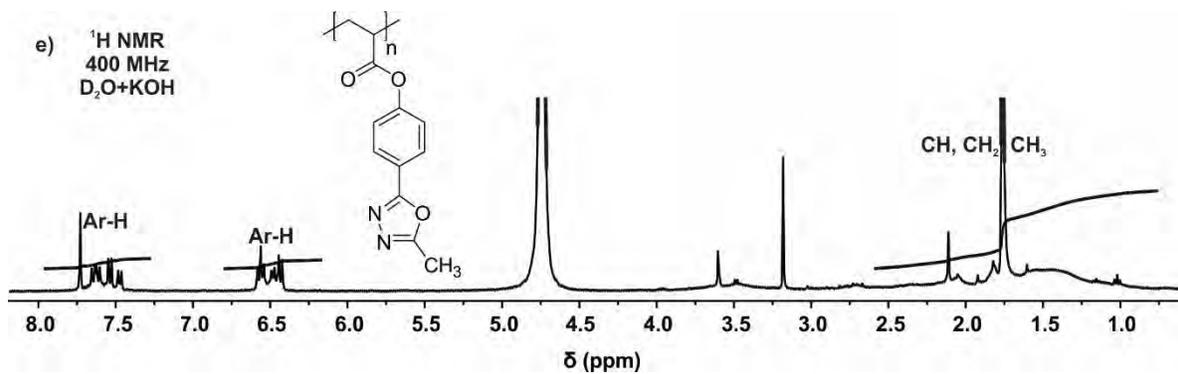
Por último, el polielectrolito **89** fue obtenido por acetilación del polielectrolito **80**. La conversión de grupos tetrazol a 2-metil-1,3,4-oxadiazol procede mediante la acetilación del nitrógeno nucleofílico, posterior apertura del heterociclo seguida de la eliminación de una molécula de N<sub>2</sub> y finalmente el cierre del heterociclo. En el espectro de FT-IR de **89** se observa la ausencia de las bandas en 1647 y 3421 cm<sup>-1</sup> debidas a las vibraciones νC=N y νNH del anillo tetrazol. Como evidencia de la formación del anillo 1,3,4-oxadiazol se observan dos bandas en 1692 y 1528 cm<sup>-1</sup> atribuidas a la vibración de elongación del anillo heterocíclico. En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observan dos grupos de señales en el rango 7.87-6.29 ppm atribuidas a los protones aromáticos del polielectrolito. En el rango de 2.51-2.01 ppm se observó una señal ancha atribuida a los protones del grupo metilo unido al anillo heterocíclico. Finalmente, la señal presente en el rango de 1.98-0.76 ppm se atribuyó a los protones de la cadena alifática. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polielectrolitos **85-89** se muestran en la Figuras **22-24**.



**Figura 22.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polielectrolitos a) **85** y b) **86**.



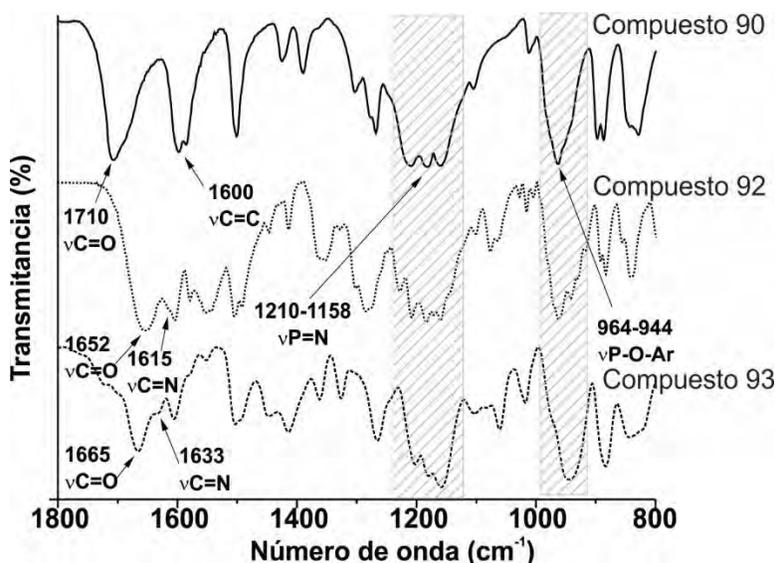
**Figura 23.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los polielectrolitos a) **87** y b) **88**.



**Figura 24.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polielectrolito **89**.

Los compuestos hexa-sustituidos con grupos 1,3,4-oxadiazol fueron obtenidos por derivatización de los compuestos hexakis(4-formilfenoxi)ciclotrifosfaceno (**90**) y hexakis(4-(1*H*-tetrazol-5-il)fenoxi)ciclotrifosfaceno (**83**).

En las Figuras 25 se muestran los espectros de FT-IR de los compuestos **90**, **92** y **93**. En los tres espectros se observan las bandas de absorción del anillo ciclotrifosfaceno ( $\nu\text{P}=\text{N}$ ) en el rango de 1210 a 1158  $\text{cm}^{-1}$ . Además, en el rango de 964 a 944  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de absorción de la vibración  $\nu\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$ . En el espectro de **90** se observa una banda 1710  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  del grupo aldehído. Al obtener la benzoilhidrazona **92** esta banda se encuentra ausente y se observa una banda en 1615  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$  del grupo hidrazona. Además, en el espectro de **92** se observa una banda atribuida a la vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  en 1652  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, después de llevar la ciclación por acetilación de **92** para obtener el derivado heterocíclico **93** se observa la ausencia de las bandas de la benzoilhidrazona y el espectro muestra dos bandas en 1665 y 1633  $\text{cm}^{-1}$  debidas a las vibraciones  $\nu\text{C}=\text{O}$  y  $\nu\text{C}=\text{N}$ , tal como se observó en el polielectrolito análogo **88**.



**Figura 25.** Espectros de FT-IR de compuestos con grupos 1,3,4-oxadiazol.

La caracterización por RMN confirmó la obtención de los compuestos **92–95** y los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se muestran en las Figuras 26 y 27. La principal evidencia de la obtención de **92** es la señal en 8.51 ppm atribuida al protón imínico. La señal en 11.89 ppm fue asignada al protón unido al átomo de nitrógeno de la benzoilhidrazona. Las señales

observadas en el rango de 7.9 a 7.0 ppm fueron atribuidas a los diferentes tipos de protones aromáticos. En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C se observa una señal en 147.6 ppm atribuida al átomo de carbono del grupo imino (C=N). Por su parte, la señal en 163.8 ppm fue asignada al átomo de carbono del grupo carbonilo. Las señales observadas en 151.2, 133.6, 132.2, 132.1, 129.2, 128.9, 128.1 y 121.4 ppm fueron atribuidas a los 8 tipos de carbonos aromáticos del compuesto **92**.

Al llevar a cabo la acetilación del compuesto **92** se obtuvo el compuesto **93**. En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del producto obtenido se observa una señal en el rango de 2.46-1.88 ppm atribuidas a los protones del grupo acetilo unido al anillo heterocíclico. Además, en el rango de 8.35 a 6.44 ppm se observó un grupo de señales que incluye a la señal del metino heterocíclico y las señales debidas a los protones aromáticos.

Los espectros de los compuestos **94** y **95** obtenidos por acilación de **83** mostraron las bandas de absorción del anillo ciclotrifosfaceno en el rango de 1211 a 1160 cm<sup>-1</sup>. La banda de absorción de νP-O-Ar fue observada en 960 cm<sup>-1</sup> y la banda de νN-N se observó en 1017 y 1090 cm<sup>-1</sup> para **94** y **95** respectivamente. Finalmente, en el espectro del compuesto **94** la banda de absorción de la vibración νC=N del anillo 1,3,4-oxadiazol fue observada en 1635 cm<sup>-1</sup>. El espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **94** mostró tres grupos de señales en rango de 8.4 a 7.2 ppm debidas a los diferentes tipos de protones aromáticos. En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C se observaron dos señales en 164.7 y 163.5 ppm atribuidas a los carbonos del anillo heterocíclico. Las señales atribuidas a los carbonos de los anillos bencénicos se observaron en 152.7, 134.0, 129.0, 128.5, 126.9, 123.6, 121.4 ppm. El espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **95** muestra una señal ancha en el rango de 2.85 a 1.81 ppm que corresponde a los protones del grupo metilo unido al anillo heterocíclico. Las señales debidas a los protones aromáticos fueron observadas en el rango de 8.25 a 6.55 ppm. El espectro de RMN-<sup>13</sup>C de **95** muestra dos señales en 165.1 y 164.8 ppm atribuidas a los átomos de carbono del anillo heterocíclico. Además, en 12.4 ppm se observó la señal debida al carbono del grupo metilo. Finalmente, las señales en 153.5, 129.5, 129.4 y 122.4 ppm fueron atribuidas a carbonos del anillo bencénico.

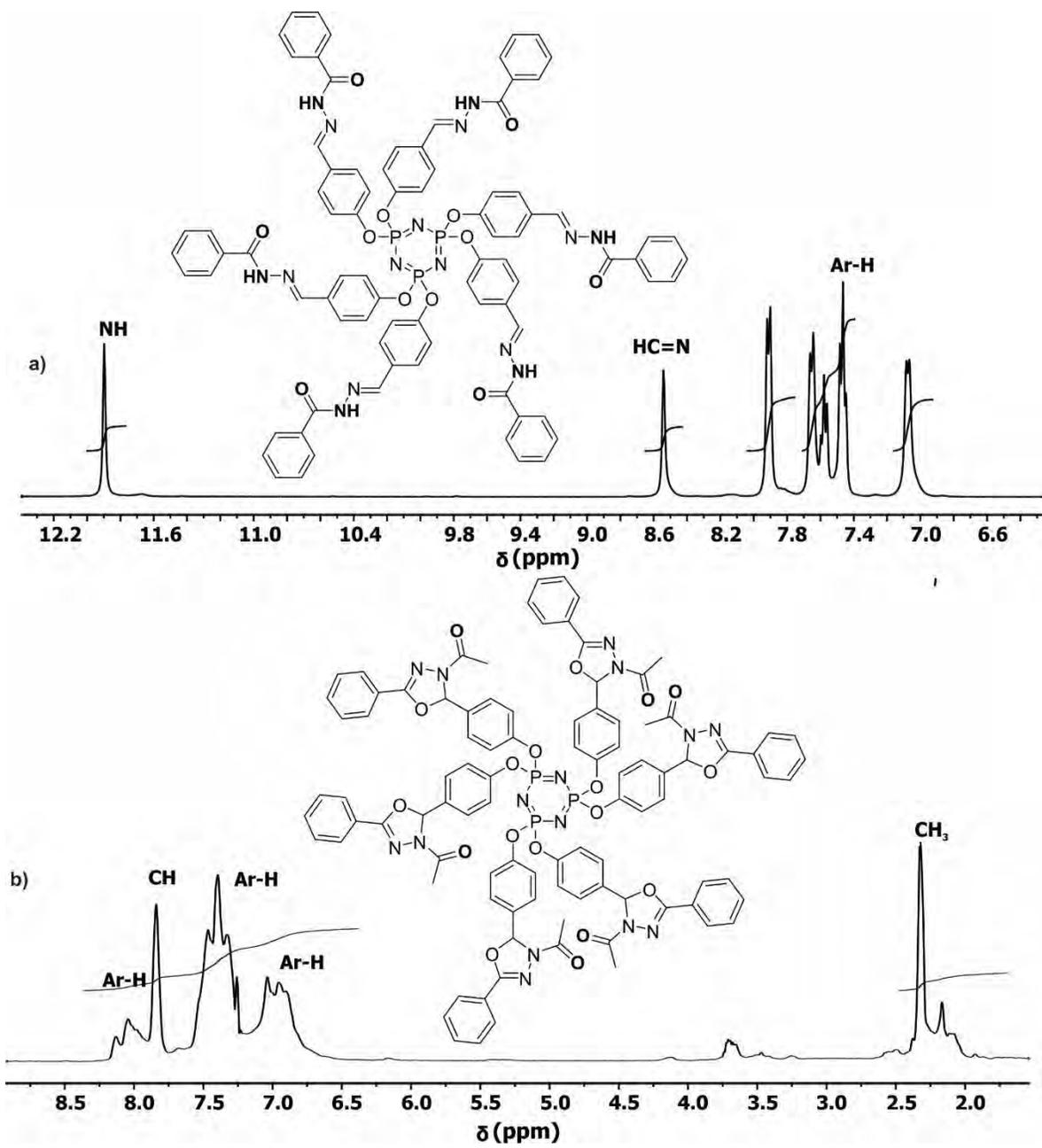
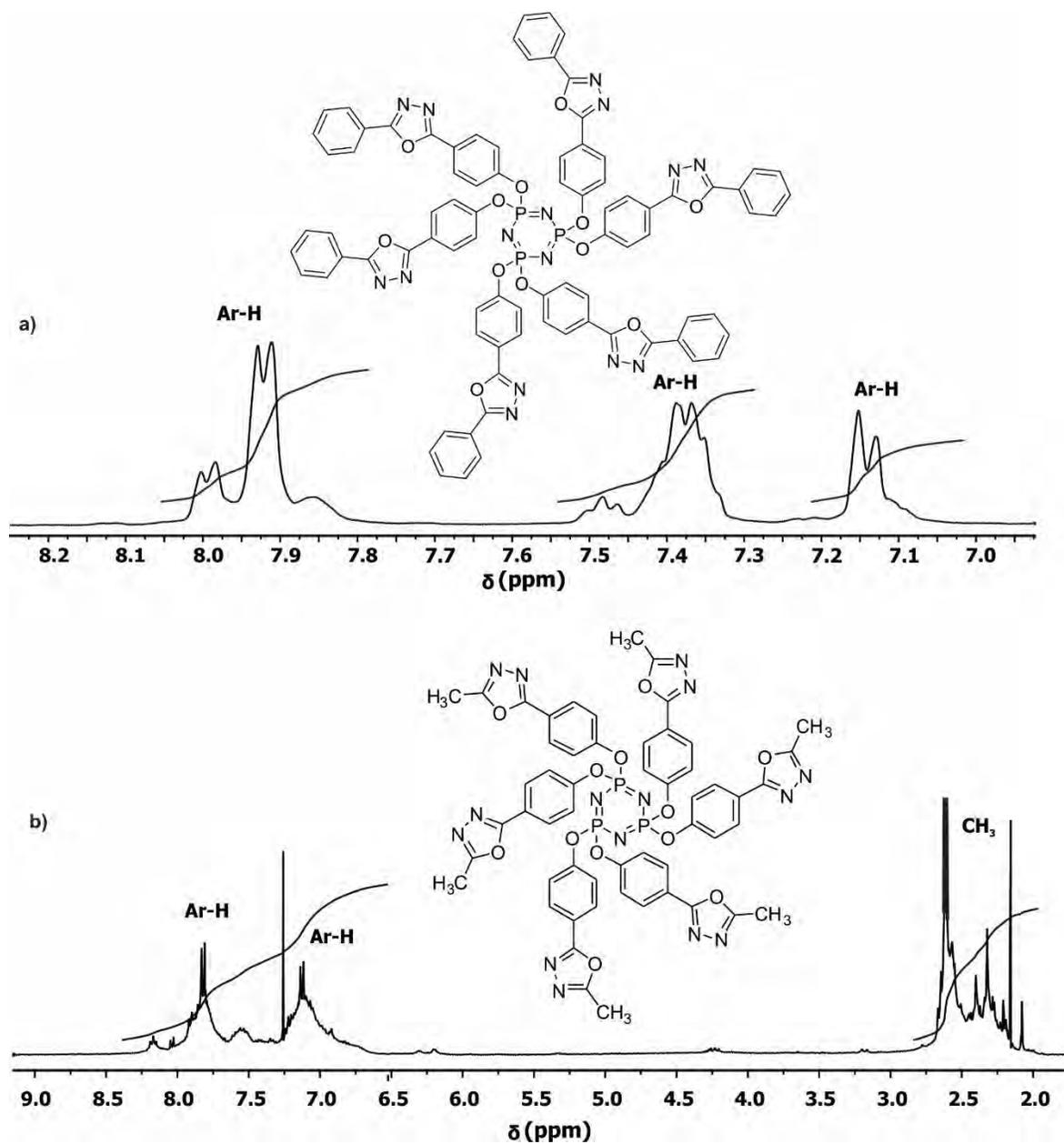


Figura 26. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos a) 92 y b) 93



**Figura 27.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos a) 94 y b) 95.

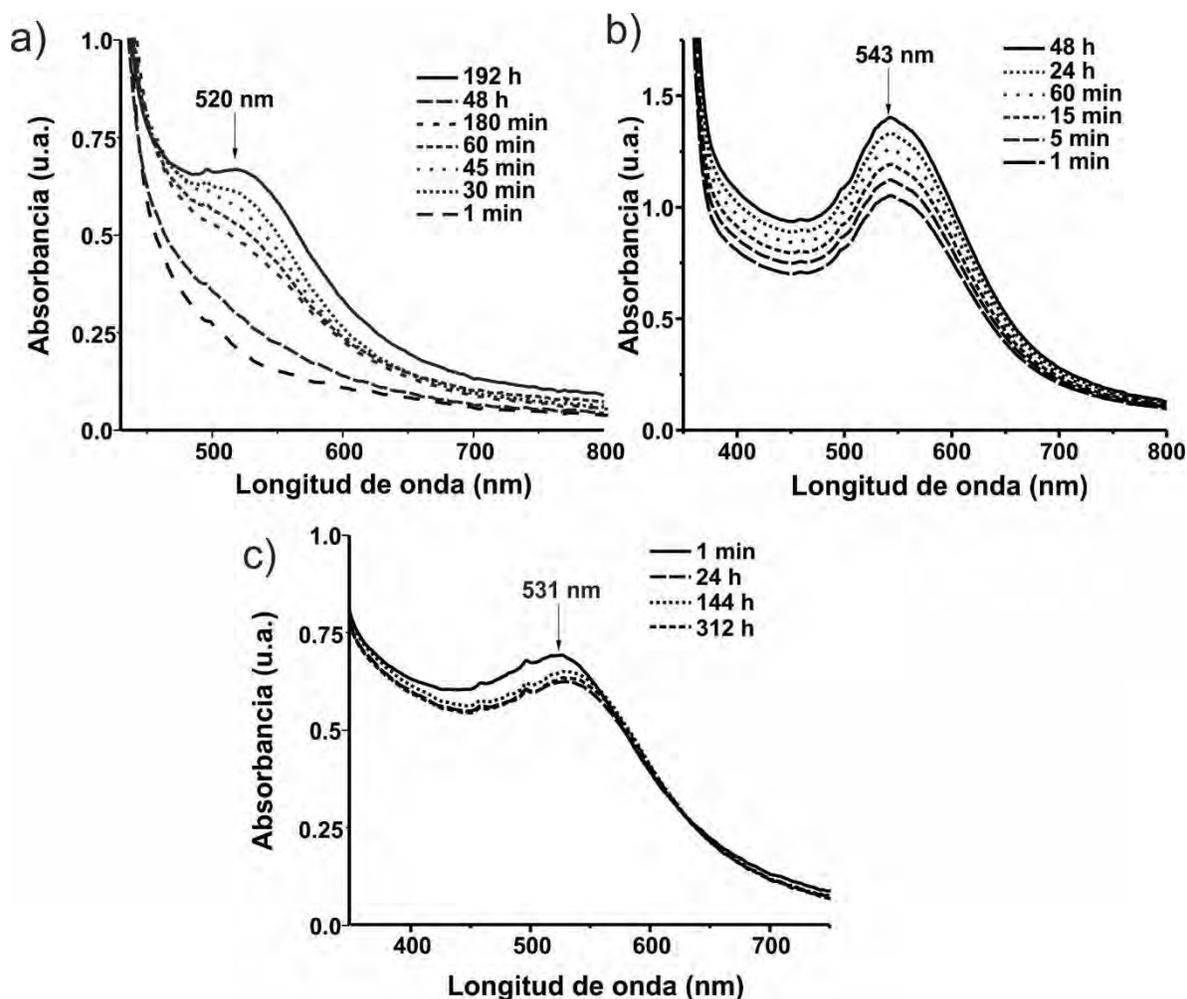
### 2.3.4. Síntesis y estabilización de nanopartículas de Au y Ag

Los polielectrolitos y compuestos hexasustituidos con grupos 1,3,4-oxadiazol fueron utilizados como agentes estabilizadores de nanopartículas coloidales de Au y Ag. En general, los polielectrolitos y compuestos hexasustituidos mostraron mayor capacidad para estabilizar

nanopartículas de Ag que de Au. La obtención de nanopartículas de Au estables en solución coloidal sólo fue lograda con los polielectrolitos **85** y **88** y el compuesto **93**.

El polielectrolito **85** con grupos 2-amino-1,3,4-oxadiazol posee carácter hidrofílico debido a la presencia de grupos ácido carboxílico y es soluble en soluciones acuosas de pH básico. Por lo tanto, la síntesis de nanopartículas fue realizada en medio acuoso. El resto de los polielectrolitos presenta comportamiento hidrofóbico y no son solubles en agua. Sin embargo, son solubles en solventes orgánicos de elevada polaridad como DMF y DMSO. Por esta razón, la síntesis de nanopartículas con el polielectrolito **88** se realizó en una mezcla de DMF-H<sub>2</sub>O. De igual manera, los compuestos **92-95** no son solubles en agua y la síntesis de nanopartículas se realizó en una mezcla de DMF-H<sub>2</sub>O.

La Figura 28 muestra los espectros de UV-Vis de las soluciones coloidales de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos **85** y **88** y con el compuesto **93**. En la Figura 28a se muestra la evolución temporal de espectro de la solución estabilizada con el polielectrolito **85**. La reducción de los iones Au<sup>3+</sup> con el polielectrolito **85** fue realizada a temperatura ambiente. Después de 40 minutos de reacción se observó en el espectro de UV-Vis una banda de absorción en el rango de 487-750 nm atribuida a la resonancia del plasmón superficial (RPS) de nanopartículas de Au. Posteriormente la intensidad de esta banda incrementó hasta alcanzar su máxima intensidad en 516 nm a las 192 h de reacción. Posteriormente, no se observaron cambios en el espectro de UV-Vis. La reducción de los iones Au<sup>3+</sup> ocurre de forma lenta con este polielectrolito, siendo un agente reductor débil para iones Au<sup>3+</sup>.

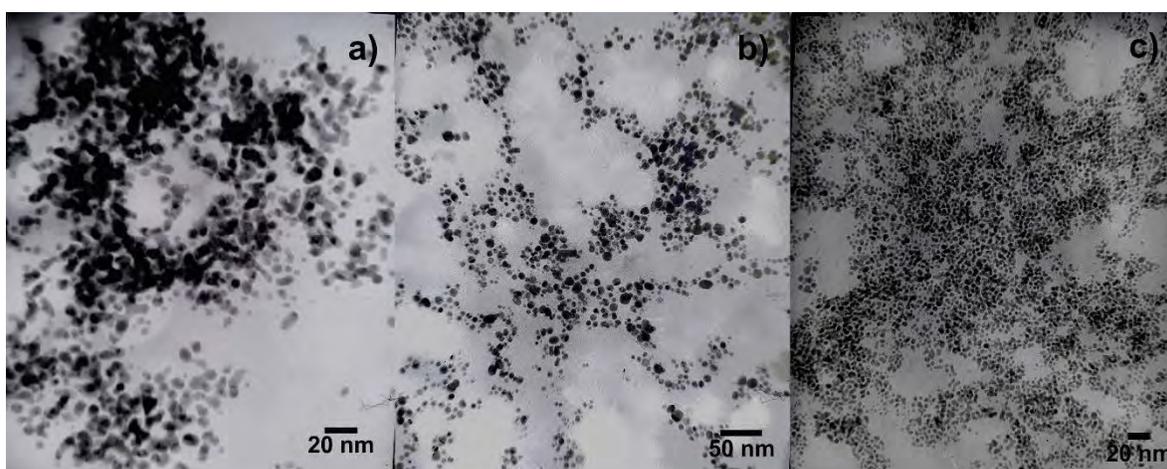


**Figura 28.** Evolución temporal de espectros de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con a) **85**, b) **88**, y c) **93**.

La síntesis de nanopartículas de Au con el polielectrolito **88** y el compuesto **93** fue realizada utilizando  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. Después de adicionar el agente reductor a la solución que contenía  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y el polímero **88** o el compuesto **93** se observó un cambio de color en la solución, pasando de amarillo a violeta. En el espectro de UV-Vis se observó la banda de RPS en 543 y 531 nm respectivamente, indicando la formación de nanopartículas de Au. En la solución coloidal estabilizada con el polielectrolito **88** se observó un incremento en la intensidad de la banda de RPS conforme incrementó el tiempo de reacción. La máxima intensidad de la banda se observó a las 48 h de reacción. En la solución coloidal estabilizada con el compuesto **93** se observó la disminución de la intensidad de la banda de RPS y después de 312 h su máxima intensidad fue observada en 541 nm. Esto se atribuyó a una variación en la concentración de nanopartículas formadas y a un aumento del

tamaño promedio. Posteriormente, no se observaron cambios en la solución en el espectro de UV-Vis indicando que la solución coloidal permaneció estable.

Las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos **85** y **88** y el compuesto **93** se muestran en la Figura 29. En ellas se observan nanopartículas con forma cuasi-esférica con tamaño y forma controlados. Sin embargo, se observa que algunas de las nanopartículas estabilizadas con el polielectrolito **85** se encuentran formando aglomerados. Con el polielectrolito **88** y el compuesto **85** se obtuvo una mejor dispersión de las nanopartículas y no se observa la formación de aglomeradas.



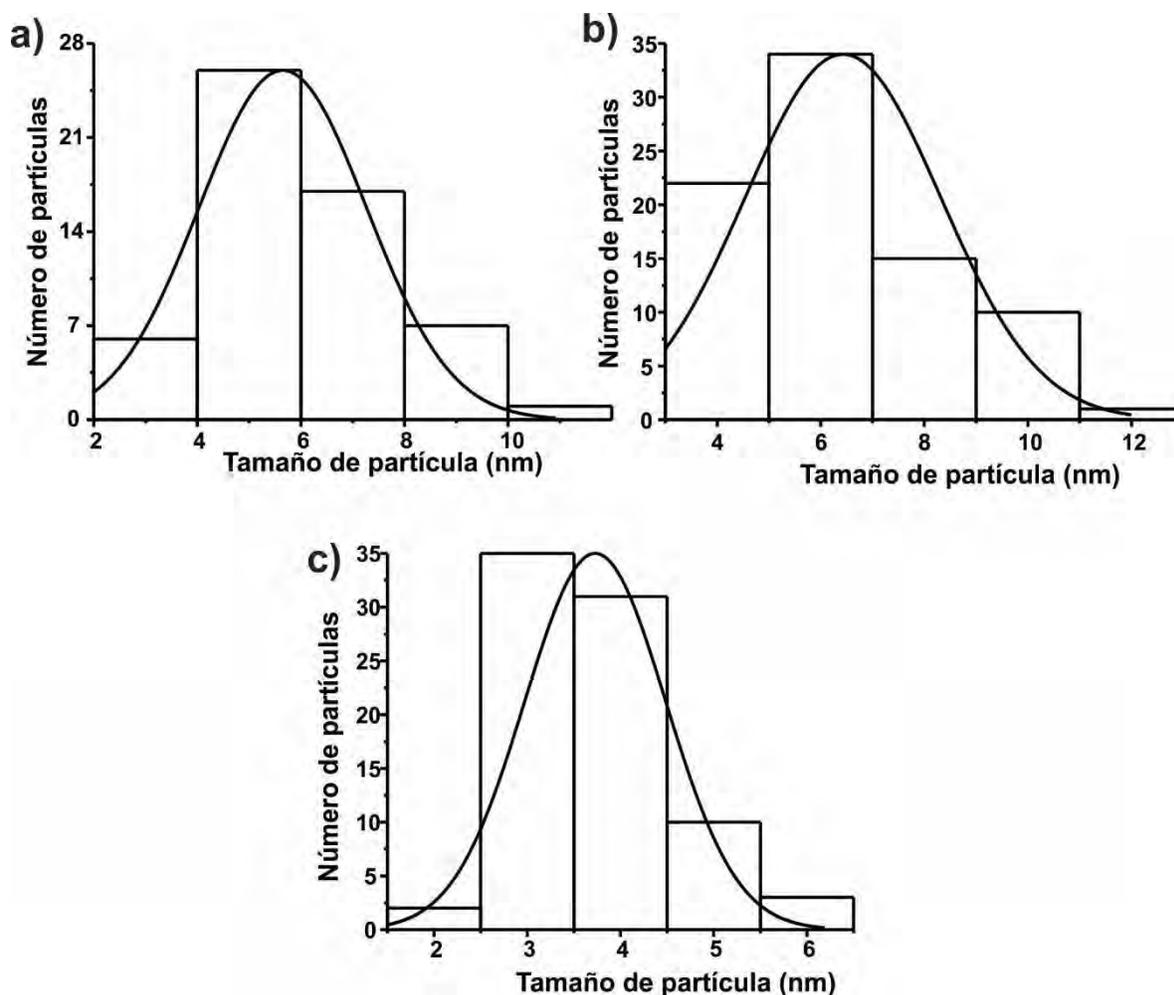
**Figura 29.** Nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito a) **85**, b) **88** y c) **93**.

Los histogramas de distribución de tamaño las nanopartículas de Au se muestran observan en la Figura 30 e indican que existe una distribución estrecha de tamaño en las tres soluciones coloidales. Los tamaños promedio obtenidos con **85**, **88** y **93** son 6, 6 y 4 nm respectivamente.

La estabilización de las nanopartículas con los polielectrolitos **85** y **88** ocurre a través de efectos estéricos y electrostáticos. El compuesto **93** no posee propiedades de electrolito, por lo que la estabilización de las nanopartículas ocurre únicamente a través de efectos estéricos. Esto implica un proceso adsorción de las moléculas del compuesto **93** sobre la superficie de las nanopartículas, lo cual involucra a los pares electrónicos libres de los heteroátomos presentes. De este modo, la estabilización de las nanopartículas depende en

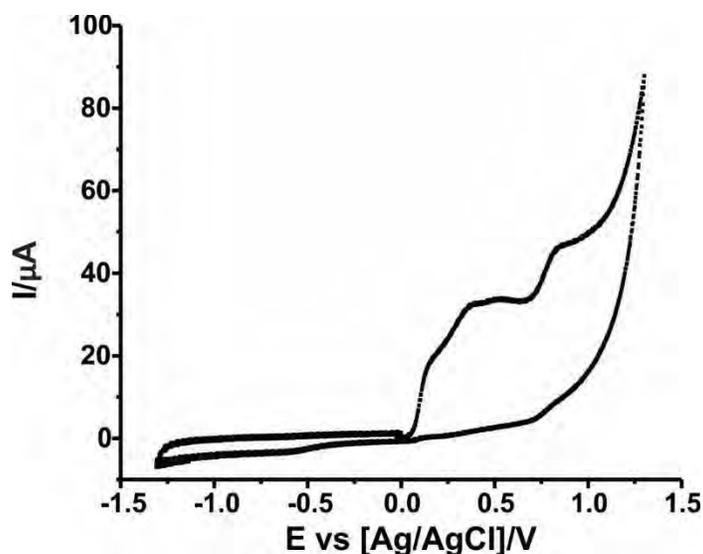
cierta medida del carácter coordinativo de este compuesto. Con el resto de los polielectrolitos se observó la precipitación de la solución coloidal después de unas horas.

Los resultados mostraron que los compuestos con grupos 1,3,4-oxadiazol sustituidos con grupos hidrocarbonados como fenil y metil (**94** y **95** respectivamente) no produjeron nanopartículas estables. Mientras que al sustituir el anillo oxadiazol con un grupo acetilo (**93**) se observó un incremento significativo en la estabilidad de las nanopartículas como resultado del incremento en la capacidad coordinativa. El compuesto **93** además del anillo heterocíclico contiene un grupo carbonilo, ambos grupos poseen carácter coordinativo. De este modo, el compuesto **93** tiene dos puntos de interacción con la superficie de las nanoestructuras en cada una de las unidades repetitivas de su estructura. Además, los anillos heterocíclicos de **93** no poseen carácter aromático, lo cual incrementa el carácter básico del átomo de nitrógeno no acetilado y aumentando su carácter coordinativo. Estas características mejoran la interacción entre las nanopartículas y el compuesto **93** de forma que les confieren mayor estabilidad cuando están en solución coloidal.



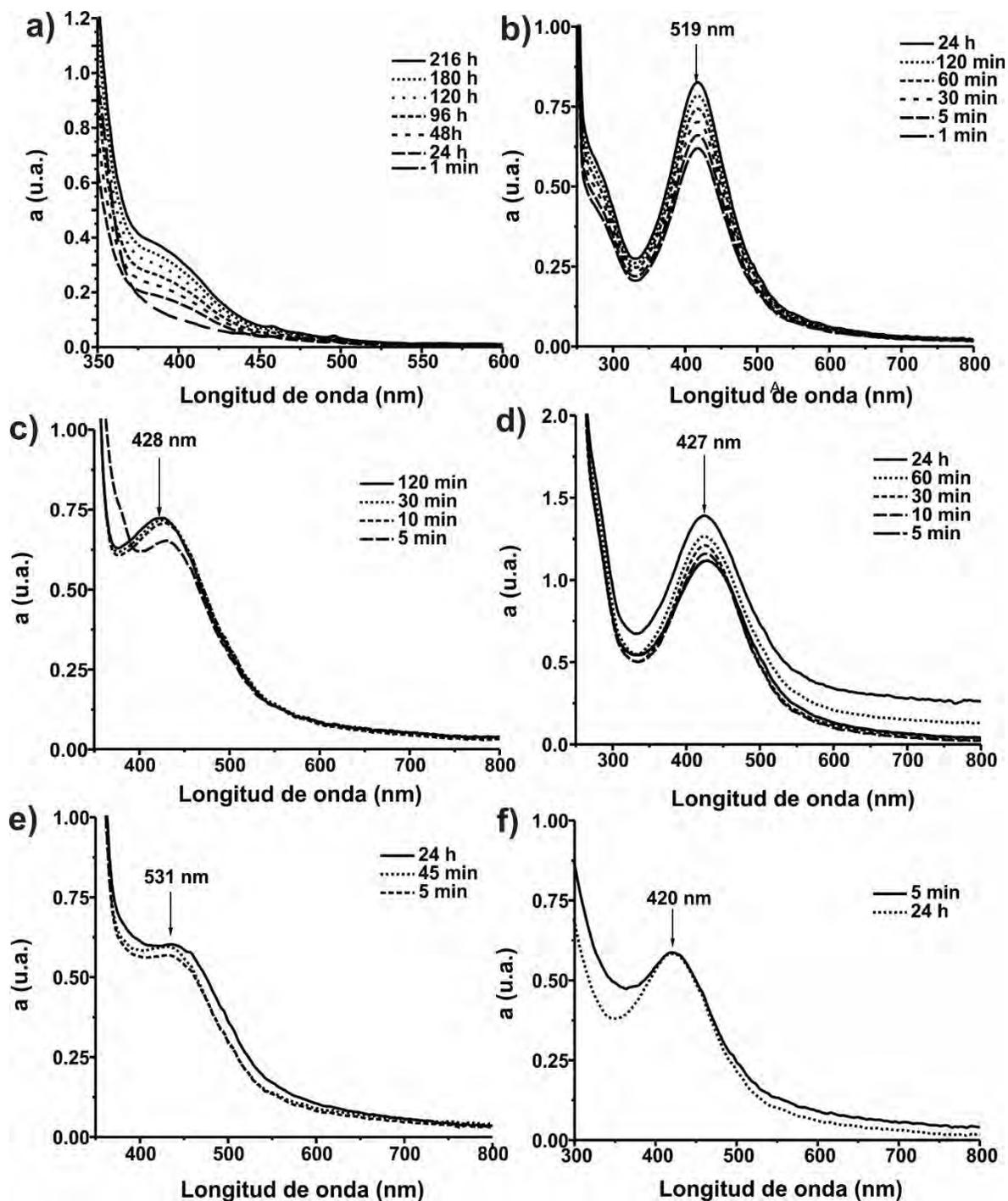
**Figura 30.** Histogramas de distribución de tamaño de nanopartículas de Au estabilizadas con a) **85**, b) **88** y c) **93**.

El polielectrolito **85** fue capaz de realizar la función de agente estabilizador y de agente reductor. En el resto de los polielectrolitos y compuestos no se pudo determinar si estos actúan como agentes reductores de  $\text{Au}^{3+}$  debido a la presencia de DMF el cual es un interferente por ser reductor de iones metálicos. El polielectrolito **85** fue caracterizado mediante voltamperometría cíclica para conocer más acerca de sus propiedades como agente reductor. El barrido fue realizado iniciando en la dirección anódica y el voltamperograma obtenido se muestran en la Figura 31. En él se observan señales anódicas atribuidas a la oxidación de los grupos 2-amino-1,3,4-oxadiazol. En la región catódica se observa la ausencia de señales indicando que la oxidación del polielectrolito es irreversible.



**Figura 31.** Voltamperograma del polielectrolito **85**.

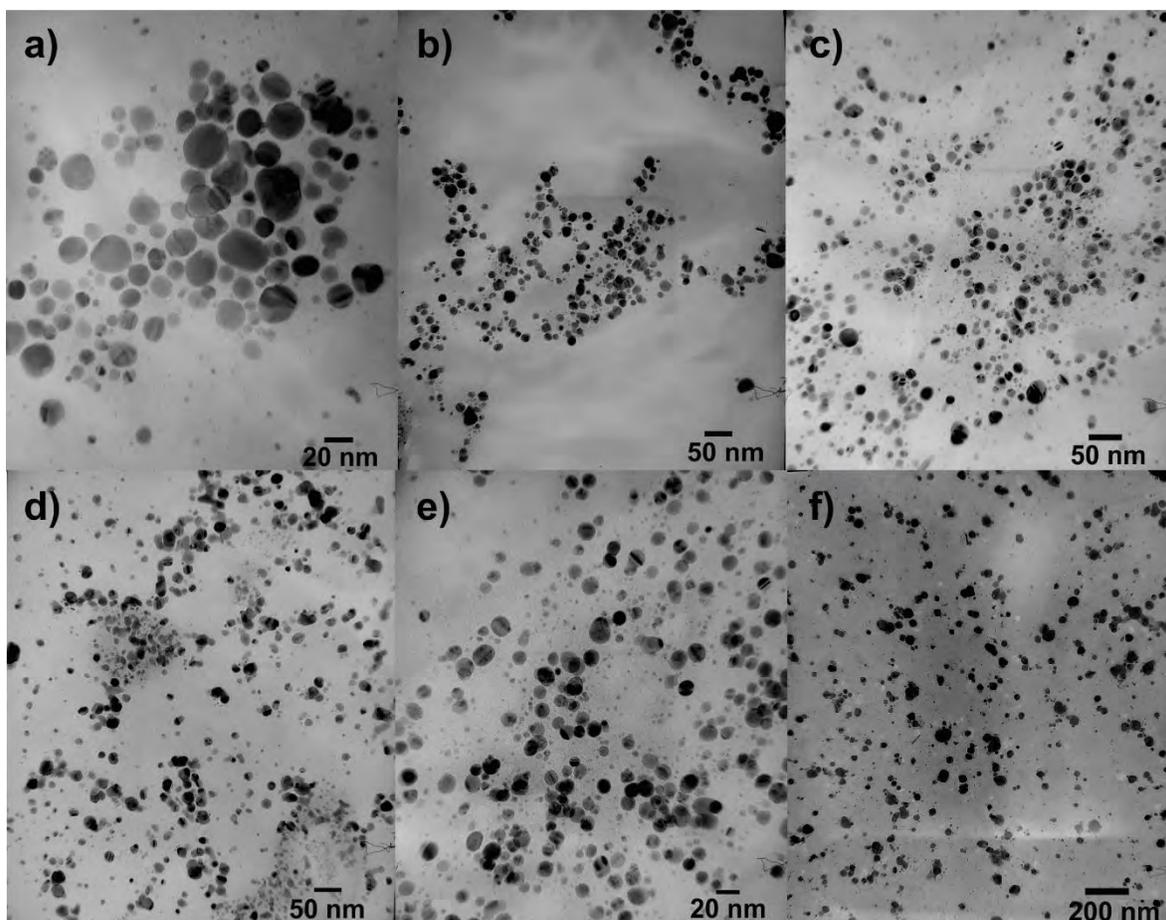
También, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de Ag con los polielectrolitos **85**, **87**, **88** y **89**. En todos los casos se llegó a la obtención de soluciones coloidales estables, mostrando que existe mayor afinidad hacia las nanopartículas de este metal. De los compuestos hexa-sustituídos, **93** y **95** también fueron capaces de formar nanopartículas de Ag estables en solución coloidal. Los espectros de UV-Vis de las soluciones coloidales se muestran en la Figura 32. La reducción de iones  $\text{Ag}^+$  con el polielectrolito **85** fue realizada en medio acuoso y ocurrió de forma lenta. La banda de RPS fue observada a las 24 h de reacción y su máxima intensidad fue observada a las 216 h. En las otras soluciones coloidales la reducción fue realizada con  $\text{NaBH}_4$  y la banda de RPS fue observada inmediatamente después de adicionar el agente reductor. La estabilización de las nanopartículas ocurrió en un periodo no mayor a 24 h. Las soluciones coloidales preparadas mostraron buena estabilidad y no se observó la formación de precipitados.



**Figura 32.** Evolución temporal de espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con a) 85, b) 87, c) 88, d) 89, e) 94 y f) 95.

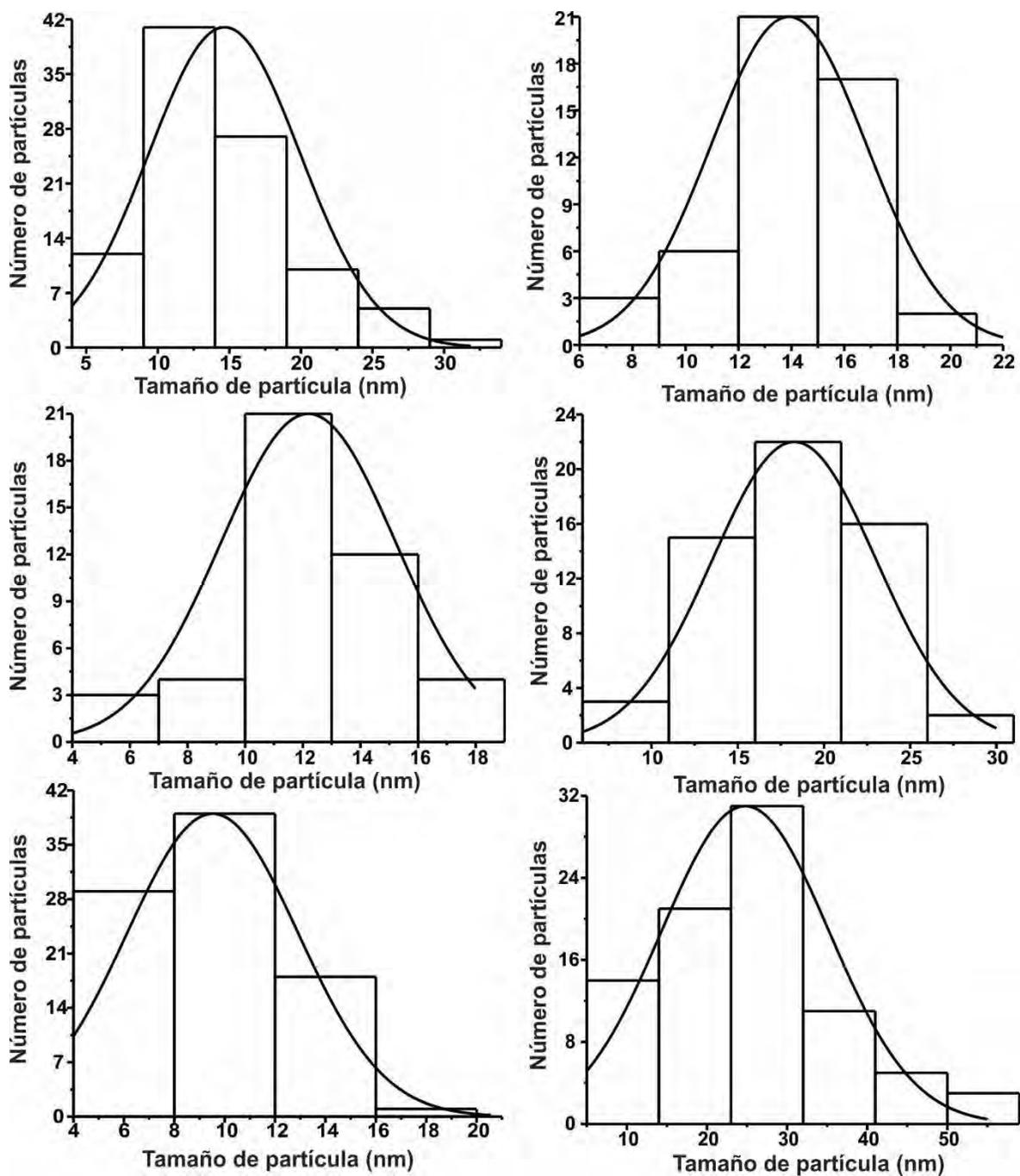
Las imágenes de TEM de las nanopartículas de Ag estabilizadas con los diferentes polielectrolitos y compuestos se muestran en la Figura 33. En ellas se observan nanopartículas con forma cuasi-esférica las cuales se encuentran dispersadas sin formar

aglomerados. Por lo tanto, los polielectrolitos y compuestos con grupos 1,3,4-oxadiazol son buenos agentes estabilizadores de nanopartículas de Ag que evitan la aglomeración y coalescencia de las nanopartículas.



**Figura 33.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con a) **85**, b) **87**, c) **88**, d) **89**, e) **93** y f) **95**.

Las distribuciones de tamaño de nanopartículas de Ag fueron mayores que las observadas en las nanopartículas de Au. El tamaño promedio de las nanopartículas fue mayor que el obtenido en las nanopartículas de oro oscilando entre 10 y 25 nm (Figura 34). El tamaño promedio más pequeño (10 nm) fue obtenido con el compuesto **93** mostrando que este compuesto es útil para controlar el tamaño de partículas de Ag, así como de Au en soluciones coloidales.



**Figura 34.** Histogramas de distribución de tamaño de nanopartículas de Ag estabilizadas a) 85, b) 87, c) 88, d) 89, e) 93, y f) 95.

### 2.3.5. Caracterización de polielectrolitos con heterociclos nitrogenado-azufrados

Los polielectrolitos con grupos heterocíclicos conteniendo heterociclos nitrogenado-azufrados fueron obtenidos mediante modificación química del polielectrolito **84**. Mediante

ciclación de semicarbazonas se obtuvieron los polielectrolitos **97-100** y mediante adición nucleofílica de aminas primarias se obtuvo el polielectrolito **101**. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polielectrolitos se muestran en las Figuras 35-37.

Al hacer reaccionar el polímero **84** con tiosemicarbazida se obtuvo el polielectrolito **96**. Las principales evidencias de su obtención son las bandas observadas en 3429, 3267, 1496, 1412, 1272 y 826 cm<sup>-1</sup>. Las bandas en 1412, 1272 y 826 cm<sup>-1</sup> fueron atribuidas a la vibración de elongación del grupo tiocarbonilo (C=S). Las bandas en 3429 y 3267 cm<sup>-1</sup> fueron asignadas a la vibración νNH. Finalmente, la banda observada en 1496 cm<sup>-1</sup> se atribuyó a la vibración de la agrupación CSNH<sub>2</sub> (87, 88). El espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **96** se muestra en la Figura 35 y en el se observa una señal en 7.96 ppm atribuida al protón imínico (N=CH) del grupo tiosemicarbazona. En el espectro de **96** la señal en 8.92 ppm debida al protón del grupo aldehído está ausente indicando una transformación cuantitativa de grupos aldehído a tiosemicarbazona. Las señales en 7.44 y 6.55 ppm fueron asignadas a los protones aromáticos. En el rango de 2.25 a 0.88 ppm se observan dos señales anchas atribuidas a los protones de los metinos y metilenos presentes en la cadena polimérica del polielectrolito.

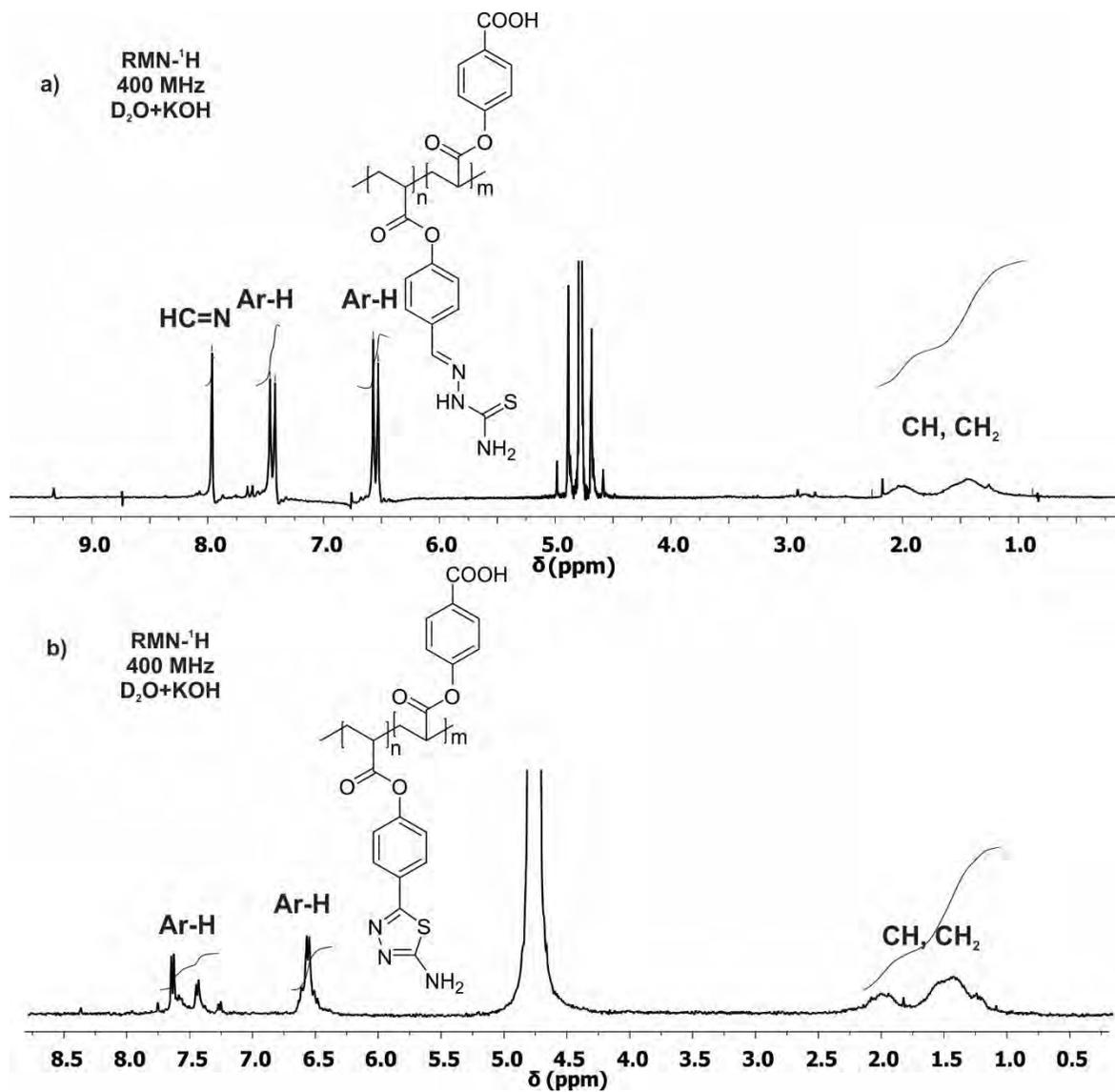
De la ciclación de los grupos tiosemicarbazona con FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O se obtuvo el polielectrolito **97** con grupos 2-amino-1,3,4-tiadiazol. El espectro de FT-IR del polielectrolito **97** no presentó las bandas de absorción del grupo tiosemicarbazona (1496, 1412, 1272 y 826 cm<sup>-1</sup>). Esto dio evidencia de la ciclación de los grupos tiosemicarbazona del polielectrolito **101**. Además, se observaron dos bandas de absorción en 1600 y 1012 cm<sup>-1</sup> atribuidas a las vibraciones νC=N y νN-N del anillo 1,3,4-tiadiazol respectivamente. La banda asignada a la vibración νNH del grupo amino unido al anillo heterocíclico se observó en 3178 cm<sup>-1</sup>. En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observó la ausencia de la señal en 7.96 ppm debida al protón imínico del grupo tiosemicarbazona. Esto da evidencia de la formación de grupos heterocíclicos en el polielectrolito **97**.

El polielectrolito **98** fue obtenido por acetilación de **97**. El espectro de FT-IR de **98** mostró una banda en 1701 cm<sup>-1</sup> asignada a la vibración νC=O del grupo acetamido unido al anillo heterocíclico. Además, la banda asignada a la vibración νNH del grupo acetamido se observó 3197 cm<sup>-1</sup>. El espectro de RMN-<sup>1</sup>H mostró una señal ancha en 3.5-2.5 ppm atribuida a los protones del grupo metilo que da evidencia de la obtención del producto acetilado.

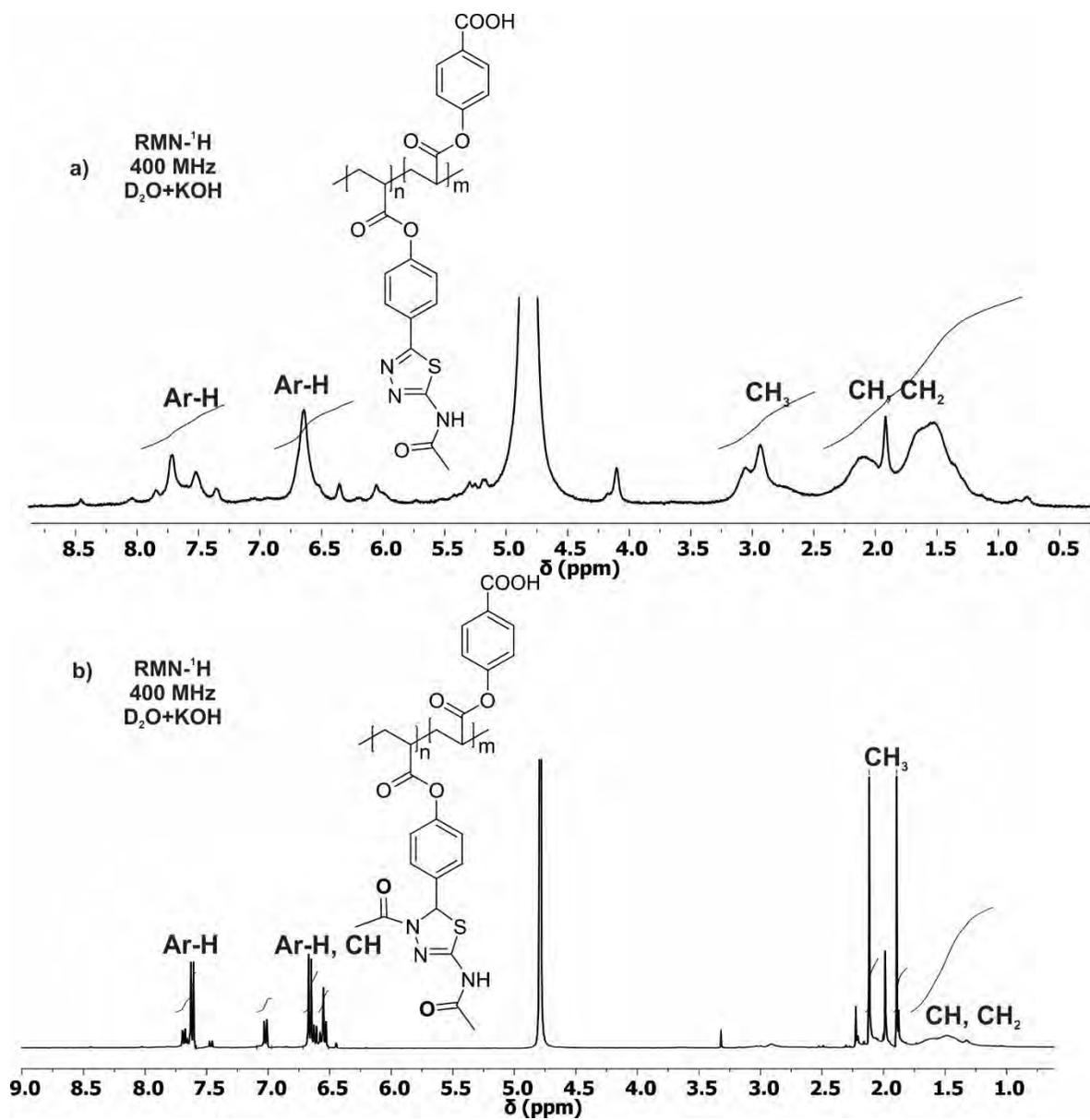
Al realizar la ciclación de los grupos tiosemicarbazona con anhídrido acético en presencia de piridina se obtuvo el polielectrolito **99** que contiene grupos pendientes tiadiazolina. En el espectro de FT-IR de **99** se observaron dos bandas de absorción debidas al anillo heterocíclico en 1603 y 1016  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones  $\nu\text{C}=\text{N}$  y  $\nu\text{N}-\text{N}$  respectivamente. Además, en 1702 y 1660  $\text{cm}^{-1}$  se observaron dos bandas de absorción atribuidas a la vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  de los grupos acetilo unidos al anillo heterocíclico. Las principales evidencias de la obtención del polielectrolito **99** son las señales observadas en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en 6.58, 2.00 y 1.90 ppm. La señal en 6.58 ppm fue atribuida al protón del metino heterocíclico, indicando que los grupos tiosemicarbazona fueron transformados cuantitativamente a grupos tiadiazolina al ser tratados bajo condiciones acetilantes. Las señales en 2.00 y 1.90 ppm fueron atribuidas a los protones de los grupos acetilo unidos al anillo heterocíclico, los cuales provienen de la reacción de acetilación. Los protones aromáticos del polielectrolito **99** se observaron en las señales en 7.03 y 6.55 ppm. Finalmente, en el rango de 1.88 a 1.25 ppm se observa una señal ancha atribuida a los protones alquílicos de la cadena polimérica. La obtención del polielectrolito **99** también fue confirmada mediante RMN- $^{13}\text{C}$ . El espectro obtenido muestra una señal en 65.9 ppm atribuida al metino del anillo heterocíclico. Las señales observadas en 166.6 y 160.6 ppm fueron atribuidas a los carbonilos de los grupos acetilo unidos al anillo heterocíclico. Además, en el espectro se observan dos señales en 24.9 y 21.2 ppm atribuidas a los metilos de los grupos acetilo.

Las principales evidencias de la obtención del polielectrolito **100** fueron las bandas en el espectro de FT-IR observadas en 1622, 1638 y 1695  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas en 1622 y 1638  $\text{cm}^{-1}$  fueron atribuidas a la vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$  de los grupos imino unidos al anillo aromático y al anillo heterocíclico. Las bandas de absorción asociadas con la amida heterocíclica se observan en 1695 y 3169  $\text{cm}^{-1}$  y fueron asignadas a las vibraciones  $\nu\text{C}=\text{O}$  y  $\nu\text{NH}$ . En el espectro también se observa una banda en 2925  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu\text{CH}$  de la cadena polimérica, así como las bandas atribuidas al grupo éster en 1728 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) y 1229, 1197 y 1162  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ). La obtención del polielectrolito **100** fue confirmada por las señales observadas en 3.90 y 8.39 ppm las cuales están ausentes en el espectro de **96**. La señal en 3.90 fue atribuida a los protones del metileno heterocíclico y la señal en 8.39 ppm fue asignada al protón imínico de la agrupación  $\text{CH}=\text{N}-\text{N}$ .

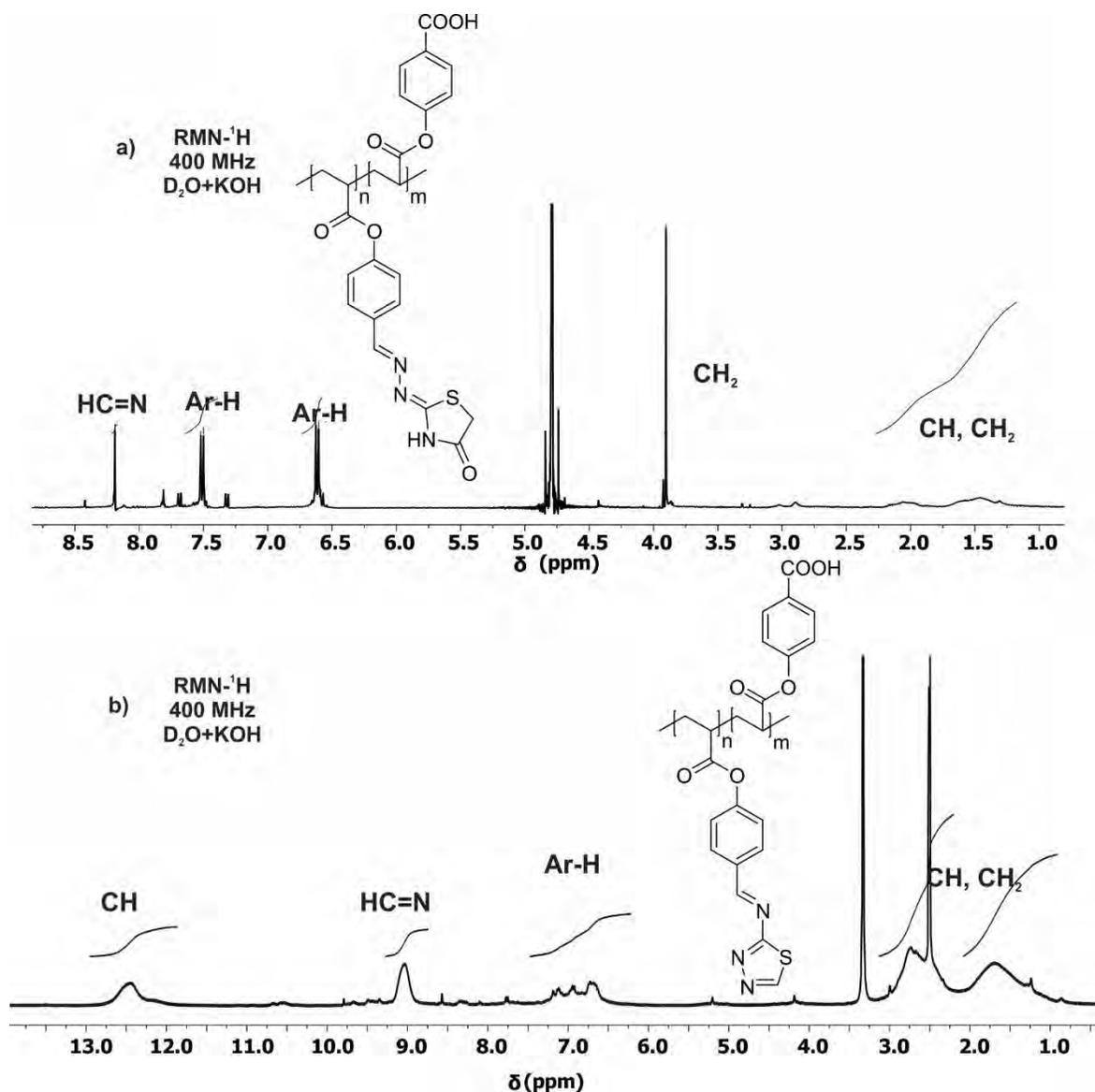
Finalmente, de la reacción de **84** con 2-amino-1,3,4-tiadiazol se obtuvo el polielectrolito **101**, el cual es un derivado imínico. El espectro de FT-IR de **101** presenta bandas de absorción debidas al grupo imino y al anillo heterocíclico que dan evidencia de la obtención de este polielectrolito. La banda de absorción en  $1609\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$  del grupo imino. Las bandas de absorción en  $1437$ ,  $1040$  y  $421\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a los modos de vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$ ,  $\nu\text{N}-\text{N}$  y  $\delta\text{NCS}$  del anillo 1,3,4-tiadiazol respectivamente (89). En el espectro también se observan bandas de absorción debidas a la cadena polimérica ( $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CH}$ ), así como a los grupos éster ( $1692\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}=\text{O}$ ;  $1300$ ,  $1224$ ,  $1162$ ,  $\nu\text{C}-\text{O}$ ) y ácido carboxílico ( $3178$ ,  $\nu\text{OH}$ ). Estas bandas corresponden a los grupos funcionales de **101** que permanecen inalterados después de la modificación química realizada. El espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polielectrolito **101** muestra una señal en  $9.03\text{ ppm}$  atribuida al protón imínico. La señal en  $12.47\text{ ppm}$  fue asignada al protón del metino heterocíclico. Ambas señales dieron evidencia de la obtención del derivado imínico con grupos 1,3,4-tiadiazol. La señal debida al protón del grupo aldehído se observa en  $10.55\text{ ppm}$ , indicando que no se llevó a cabo la transformación completa de los grupos aldehído. De acuerdo con los valores de integración el porcentaje de modificación química de grupos aldehído fue del  $99\%$ .



**Figura 35.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polielectrolitos a) **96** y b) **97** (400 MHz, D<sub>2</sub>O+KOH).



**Figura 36.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polielectrolitos a) **98** y b) **99** (400 MHz, D<sub>2</sub>O+KOH).

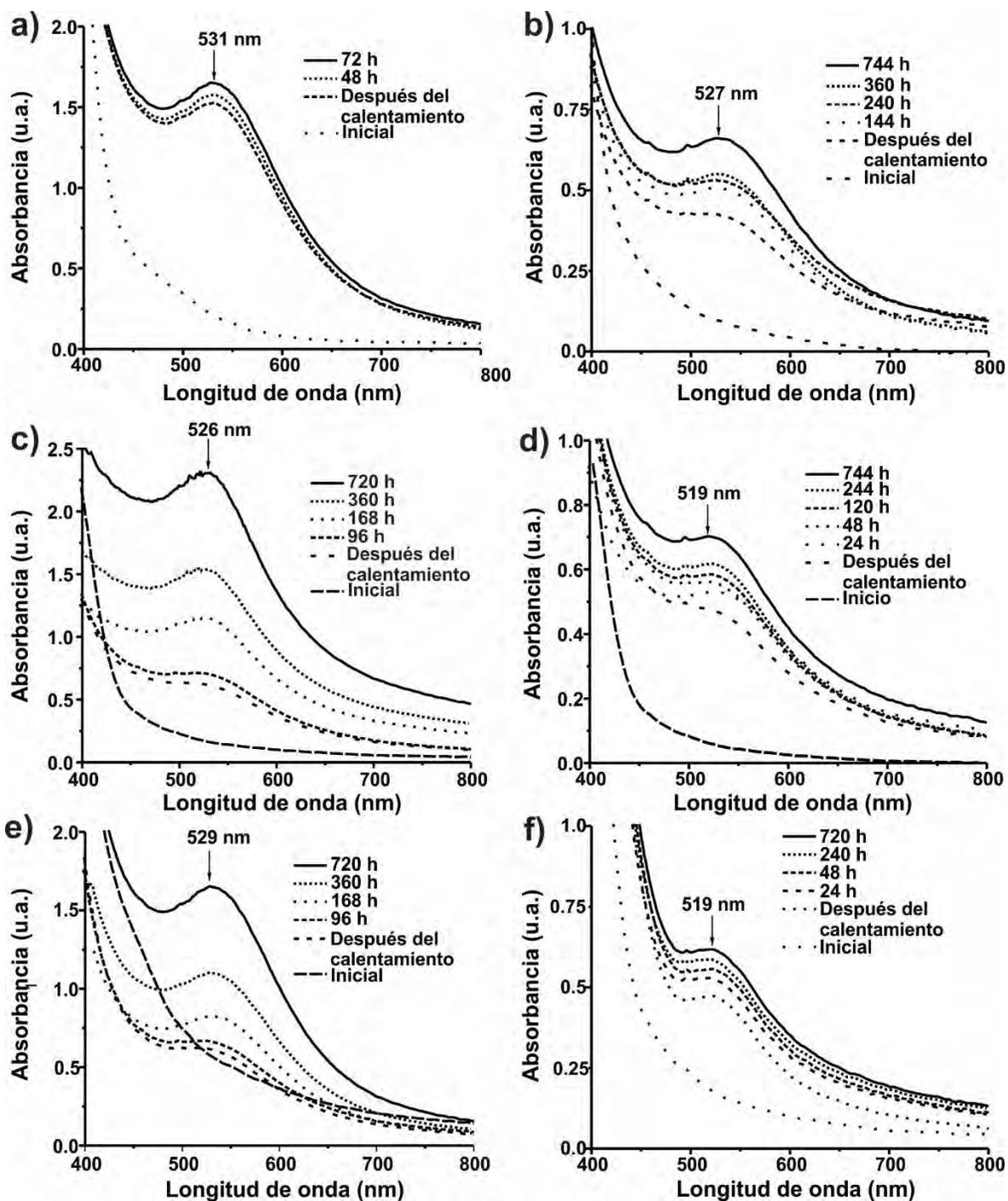


**Figura 37.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polielectrolitos a) **100** y b) **101** (400 MHz, D<sub>2</sub>O+KOH).

### 2.3.6. Estabilización de nanopartículas con polielectrolitos con grupos heterocíclicos nitrogenado-azufrados

La síntesis de nanopartículas de Au fue realizada por el método coloidal utilizando los polielectrolitos **96-101** como agentes reductores y estabilizadores. La reducción de los iones Au<sup>3+</sup> no ocurre a temperatura ambiente por lo cual la reacción fue realizada a 85 °C.

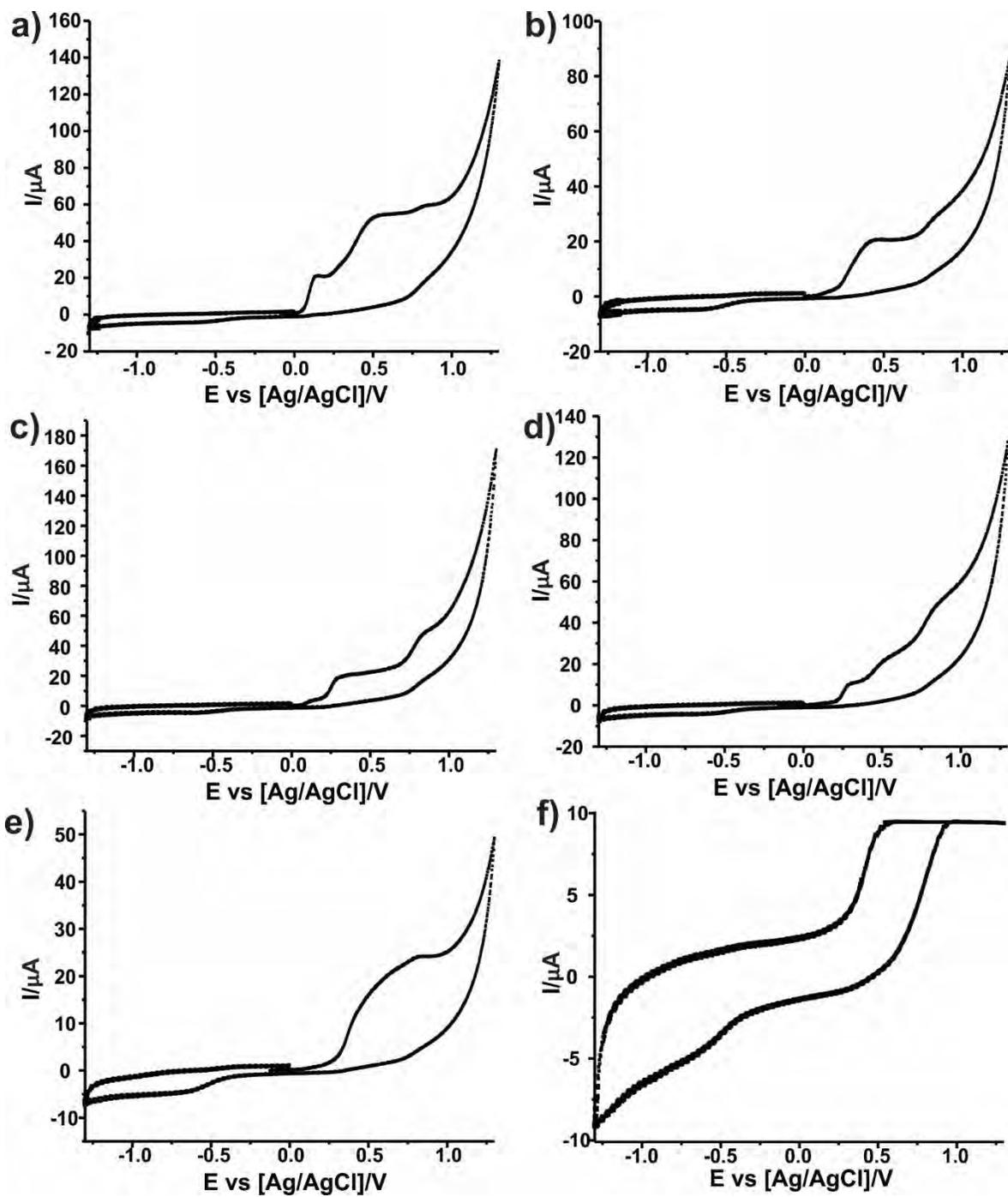
Al hacer reaccionar el polielectrolito **96** con  $\text{HAuCl}_4$  en solución acuosa a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  durante 120 minutos se obtuvo una solución de color rojo, cuyo espectro de UV-Vis presentó la banda de RPS de nanopartículas de Au en 528 nm. A las 72 h la banda de RPS alcanzó su máxima intensidad y posteriormente no se observaron cambios en el espectro de UV-Vis. De manera similar, se sintetizaron nanopartículas coloidales de Au utilizando los polielectrolitos **97-101** con grupos pendientes heterocíclicos. La velocidad de reducción de iones  $\text{Au}^{3+}$  con estos polielectrolitos fue más lenta y la banda de RPS fue observada después de 5 h de reacción. Posteriormente, las soluciones permanecieron a temperatura ambiente y las bandas de RPS incrementaron su intensidad hasta llegar a un punto máximo entre 720 y 740 h. La evolución temporal de los espectros de UV-Vis de las soluciones coloidales de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos **97-101** se muestran en la Figura 38.



**Figura 38.** Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos a) 96, b) 97, c) 98, d) 99, e) 100 y f) 101.

De acuerdo con estos resultados, los polielectrolitos con grupos heterocíclicos son agentes reductores más débiles que el polielectrolito 96 con grupos tiosemicarbazona. El comportamiento electroquímico de los polielectrolitos 96-101 fue analizado mediante

voltamperometría cíclica. Esta técnica provee información sobre las propiedades de agente reductor de los polielectrolitos. Los voltamperogramas de los polielectrolitos se muestran en la Figura 39. El barrido fue realizado iniciando en dirección anódica y en todos los casos se observaron señales atribuidas a la oxidación de los grupos pendientes de los polielectrolitos. Los voltamperogramas mostraron la ausencia de procesos de transformación en la región catódica lo cual sugiere que la oxidación de los polielectrolitos es irreversible. Los valores de potencial en los cuales comienza el proceso oxidativo de los polielectrolitos se muestran en la tabla 2. De acuerdo con los resultados el polielectrolito con grupos tiosemicarbazona se oxida con mayor facilidad que los polielectrolitos con grupos heterocíclicos, por lo cual es mejor agente reductor para los iones  $\text{Au}^{3+}$ .



**Figura 39.** Voltamperogramas de los polielectrolitos a) 96, b) 97, c) 98, d) 99, e) 100 y f) 101.

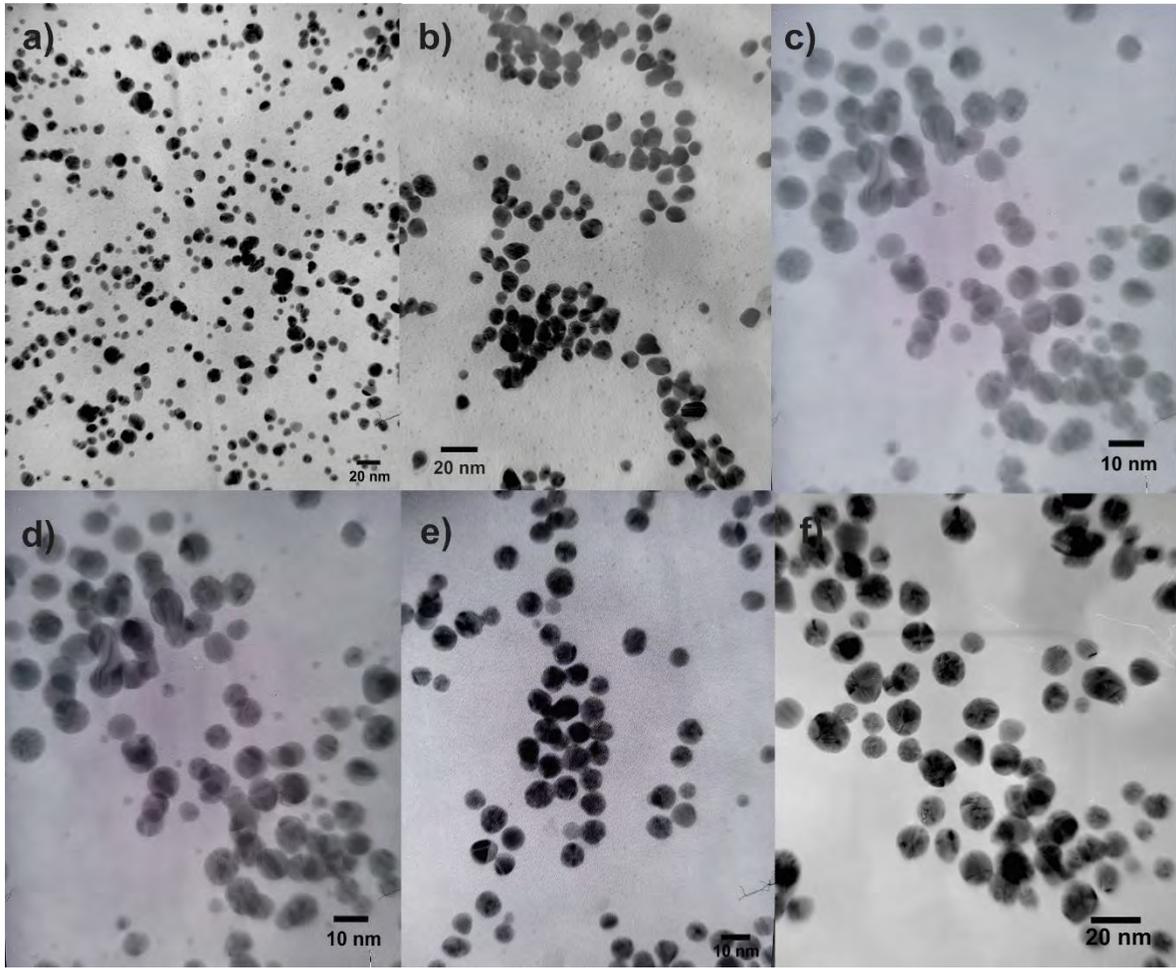
**Tabla 2.** Potenciales de oxidación de los polielectrolitos **96-101**.

<b>Polielectrolito</b>	<b>E<sub>ox</sub> (V)</b>
<b>96</b>	0.02
<b>97</b>	0.10
<b>98</b>	0.09
<b>99</b>	0.15
<b>100</b>	0.25
<b>101</b>	0.10

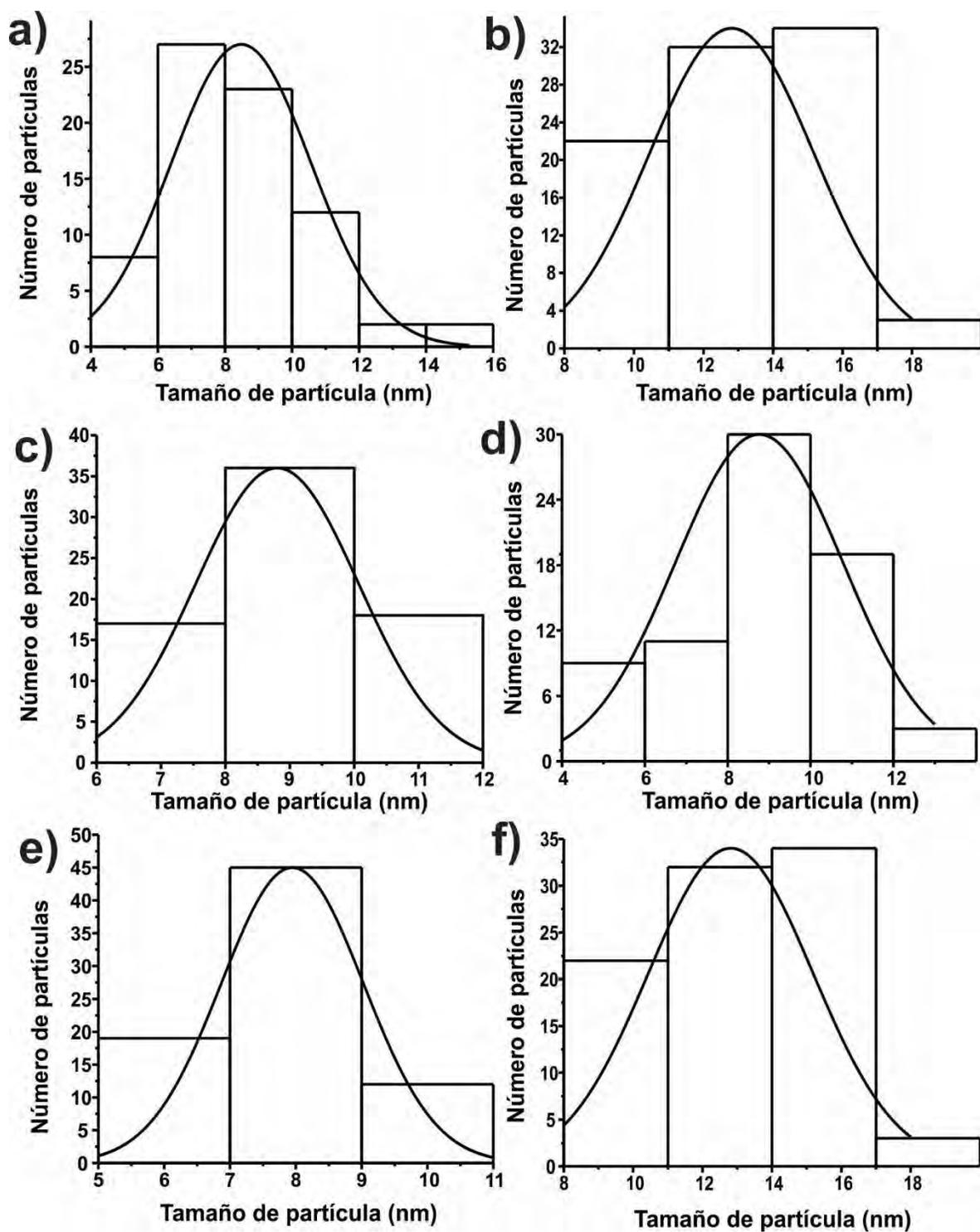
La mayor reactividad del polielectrolito **96** hacia la reducción de los iones Au<sup>3+</sup> fue atribuida a la presencia de grupos tiosemicarbazona susceptibles a la oxidación. La oxidación de tiosemicarbazonas promovida por iones metálicos es una reacción comúnmente usada para la obtención de 1,3,4-tiadiazoles. Por lo tanto, la reducción de los iones Au<sup>3+</sup> con el polielectrolito **96** puede ocurrir mediante la ciclación de los grupos tiosemicarbazona formando un grupo heterocíclico en cada una de las unidades repetitivas oxidadas. En los polielectrolitos con grupos heterocíclicos son agentes reductores más débiles porque los heterociclos se encuentran en un estado de oxidación mayor que los grupos tiosemicarbazona, por lo cual son menos susceptibles a ser oxidados.

La estabilización de las nanopartículas de Au con los polielectrolitos **96-101** en las soluciones coloidales ocurre a través de efectos estéricos y electrostáticos. La estabilización mediante efectos estéricos ocurre mediante la adsorción del polielectrolito en la superficie de las nanopartículas a través de los grupos tiosemicarbazona o heterocíclicos. La estabilización mediante efectos electrostáticos ocurre a través de los grupos carboxilato que inducen repulsión electrostática entre las nanopartículas. La combinación de ambos efectos confiere gran estabilidad a las nanopartículas de Au en la solución coloidal.

Las imágenes de TEM de las nanopartículas de oro estabilizadas con los diferentes polielectrolitos se muestran en la Figura 40. Las nanopartículas estabilizadas con los polielectrolitos **96-101** tienen forma cuasi-esférica y tamaño promedio de 8-9 nm. Las nanopartículas estabilizadas con el polielectrolito **101** presentaron un tamaño promedio de 12 nm. En todos los casos la distribución de tamaño fue estrecha mostrando que todos los polielectrolitos forman nanopartículas coloidales de Au estables con tamaño y forma controlados. Los histogramas de distribución de tamaño se muestran en la Figura 41.



**Figura 40.** Nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos a) 96, b) 97, c) 98, d) 99, e) 100 y f) 101.



**Figura 41.** Histogramas de distribución de tamaño de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos a) 96, b) 97, c) 98, d) 99, e) 100 y f) 101.

## 2.4. Conclusiones

La inclusión de grupos heterocíclicos en la estructura de un polielectrolito permitió obtener nuevos polielectrolitos capaces de estabilizar nanopartículas de Au y Ag en soluciones coloidales. Los polielectrolitos con heterociclos nitrogenados, nitrogenado-oxigenados y nitrogenado-azufrados son capaces de controlar el crecimiento de las nanopartículas para obtener tamaños promedios pequeños (3-10 nm) con una distribución estrecha de tamaño. Las propiedades de agente reductor de los polielectrolitos fueron dependientes de la naturaleza del grupo heterocíclico presente en la estructura. Los polielectrolitos con grupos 2-amino-1,3,4-oxadiazol y con heterociclos nitrogenado-azufrados fueron capaces de reducir iones metálicos por ser grupos susceptibles a la oxidación. Las reacciones de oxidación ocurridas en el polielectrolito pueden involucrar un reordenamiento de los heterociclos o bien la oxidación de un heteroátomo como el azufre. Se determinó que la naturaleza del grupo heterocíclico no tiene influencia sobre la forma de las nanopartículas, obteniendo nanopartículas cuasi-esféricas en todos los casos.



# **CAPÍTULO 3**

## **Estabilización de nanopartículas de Au y Ag con polielectrolitos derivados del quitosano**

### 3.1. Antecedentes

La síntesis convencional de nanopartículas a menudo hace uso de agentes reductores, estabilizadores y disolventes tóxicos que impiden el uso y aplicación de las nanopartículas en el campo clínico y biomédico. Como resultado, existe un amplio interés en desarrollar procesos amigables con el medio ambiente, es decir, “química verde” para la síntesis de nanopartículas [90-93]. La síntesis de nanopartículas metálicas utilizando polielectrolitos sintéticos como agentes reductores y estabilizadores se considera un método verde para la síntesis de nanopartículas, porque se emplea agua como disolvente y no se utilizan agentes reductores tóxicos.

Algunos polielectrolitos son capaces de reducir iones metálicos y al mismo tiempo estabilizar nanopartículas metálicas en solución coloidal. Para esto, el polielectrolito debe contener grupos capaces de ser oxidados y así reducir los iones metálicos [93-95]. Los polisacáridos como el almidón [96], hidroxipropilalmidón [97], heparina [28], dextrano [98], aminodextrano [99], ácido hialurónico [100], celulosa [101], ácido algínico [102], hidroxipropilcelulosa [103] y carboximetilcelulosa [104, 105] tienen una gran cantidad de grupos oxidables –OH, y pueden ser empleados como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis de nanopartículas. Otro polisacárido es el quitosano, el cual es un polielectrolito no tóxico, biocompatible, biodegradable e hidrosoluble con grupos OH and NH<sub>2</sub> capaces de oxidarse [29, 106-112]. Se ha demostrado que el quitosano puede ser utilizado como agente reductor y estabilizador para la síntesis de nanopartículas de Au. Sin embargo, se requieren tiempos prolongados de reacción a temperaturas alrededor de 45–95 °C. Además, las nanopartículas obtenidas no presentan control sobre la forma y tamaño [32].

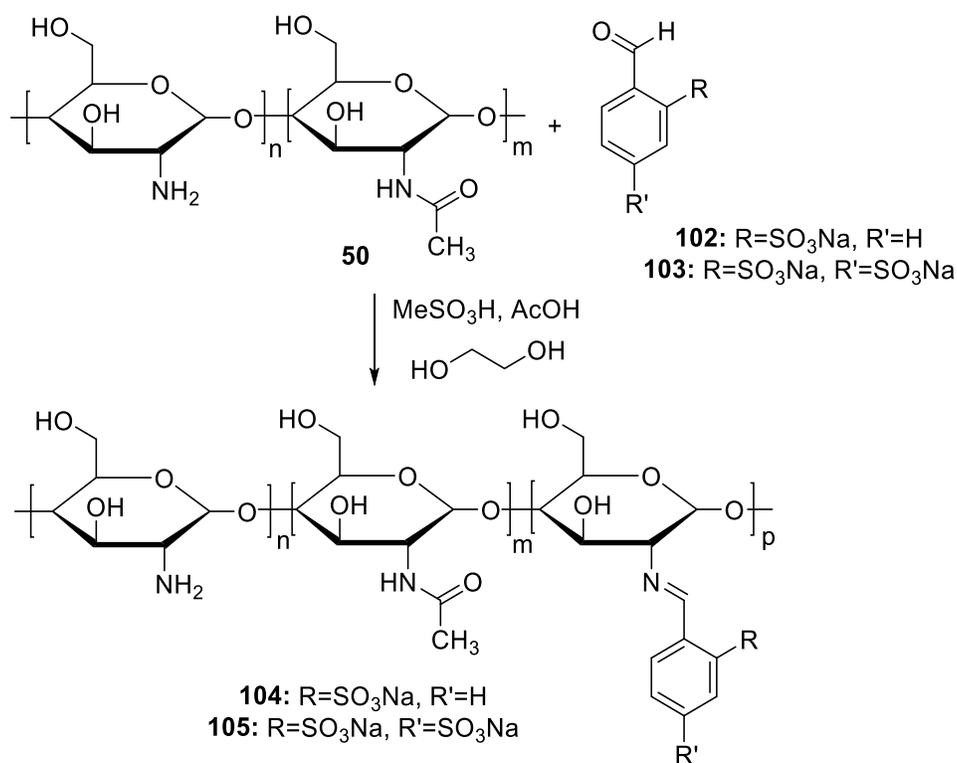
Es muy atractivo integrar nanopartículas a moléculas de origen biológico como el ADN, proteínas, aminoácidos, polisacáridos y vitaminas para crear nuevos materiales con potenciales aplicaciones en electrónica, óptica, genómica, proteómica, biomédicas y bionalíticas [113-119]. Además, el uso de moléculas o polímeros semisintéticos puede mejorar la interacción entre las nanopartículas y las moléculas o polímeros empleadas sin pérdida de la biocompatibilidad y bioactividad. Por ejemplo, las nanopartículas de Au y Ag estabilizadas con derivados de heparina poseen propiedades anti-angiogénicas y tienen potencial aplicación en el tratamiento de enfermedades como cáncer y desórdenes

inflamatorios [120]. Travan et al. reportó la estabilización de nanopartículas de Ag con un polisacárido bioactivo derivado del quitosano. El nanocompuesto obtenido exhibe actividad bactericida eficiente sin los efectos citotóxicos producidos sobre algunos tipos de células eucarióticas [121]. También, se ha reportado la obtención de derivados anfólicos que mejoran su compatibilidad con el entorno sanguíneo [122]. Tomando en cuenta los antecedentes expuestos en este capítulo se reporta el diseño y síntesis de polianfolitos semi-sintéticos obtenidos a partir del quitosano y su aplicación en la síntesis verde de nanopartículas de Au y Ag.

### 3.2. Metodología experimental

#### 3.2.1. Modificación química del quitosano

La modificación química del quitosano fue realizada sobre los grupos amino del quitosano mediante reacciones de condensación con 2-formilbencensulfonato de sodio y 4-formil-1,3-disulfonato de sodio respectivamente como se muestra en el esquema 13.



**Esquema 13.** Modificación química del quitosano con formilbencensulfonatos.

***Modificación química del quitosano con 2-formilbencensulfonato de sodio (104).***

En un matraz de dos bocas se colocaron 200 mg de quitosano, 2 g de 2-formilbencensulfonato de sodio (**102**), 2 mL de ácido acético, 35 mg de ácido metanosulfónico y 5 mL de etilenglicol. La mezcla fue calentada a 70 °C hasta disolver los sólidos y posteriormente se mantuvo en agitación por 5 h, observándose la formación de un precipitado amarillo. El precipitado fue recuperado con ayuda de una centrífuga y se realizaron dos extracciones con 40 mL de una solución de hidróxido de sodio 0.1 N en metanol y tres extracciones con 40 mL de etanol a temperatura de ebullición. El producto fue filtrado a vacío y secado bajo presión reducida a 60 °C por 8 h. **Rendimiento:** 0.26 g. **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3348 νOH; 2877 νCH; 1641 νC=N; 1600 νC=C, 1375 δCH, 1058 νC-O; 615 νC-S. **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, D<sub>2</sub>O): 8.85 (1H, CH=N); 8.03-6.78 (4H, Ar-H); 4.29-3.93 (1H, (O-CH-O), 3.86-2.76 (CH, CH<sub>2</sub>); 2.72-2.12 (1H); 2.05-1.48 (1H); 1.01-0.74 (0.5 H, CH<sub>3</sub>).

***Modificación química del quitosano con 4-formilbencen-1,3-disulfonato de sodio (105).*** El polielectrolito **105** fue sintetizado bajo el mismo procedimiento descrito para la síntesis del polielectrolito **104** con un tiempo de reacción de 6.5 h. Al término de la reacción se adicionaron 25 mL de acetona para precipitar el producto. El producto sólido fue centrifugado y posteriormente se realizaron dos extracciones con 25 mL de NaOH 0.1 M en isopropanol, 3 extracciones con 25 mL de EtOH-H<sub>2</sub>O (9:1) y una extracción con 25 mL de EtOH. Se obtuvo un sólido amarillo soluble en agua, etilenglicol, DMF y DMSO. **Rendimiento:** 0.2535 g. **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3407 νOH; 2877 νCH; 1630 νC=N; 1376 δCH; 1018 νC-O; 616 νC-S. **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, D<sub>2</sub>O-AcOH): 10.6 (1H, CH=N); 8.70-7.69 (3H, Ar-H); 4.24-3.43 (10H, -OCH, CH<sub>2</sub>OH), 3.32-2.95 (3H, CH-N), 1.32-1.03 (2H, -CH<sub>3</sub>).

### **3.2.2. Síntesis de nanopartículas de Au y Ag**

La síntesis de nanopartículas de Au y Ag fue realizada por el método coloidal empleando los polielectrolitos semi-sintéticos **104** y **105** como agentes reductores de iones Au<sup>3+</sup> y Ag<sup>+</sup> y agentes estabilizantes de nanopartículas de Au y Ag. Se prepararon soluciones de HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub> y de polielectrolitos, con agua desionizada (18 MΩ). Las soluciones de HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O and AgNO<sub>3</sub> fueron preparadas con una concentración de 1X10<sup>-3</sup> M, mientras que las soluciones de los polielectrolitos fueron preparadas con concentración de 1000 mg/L.

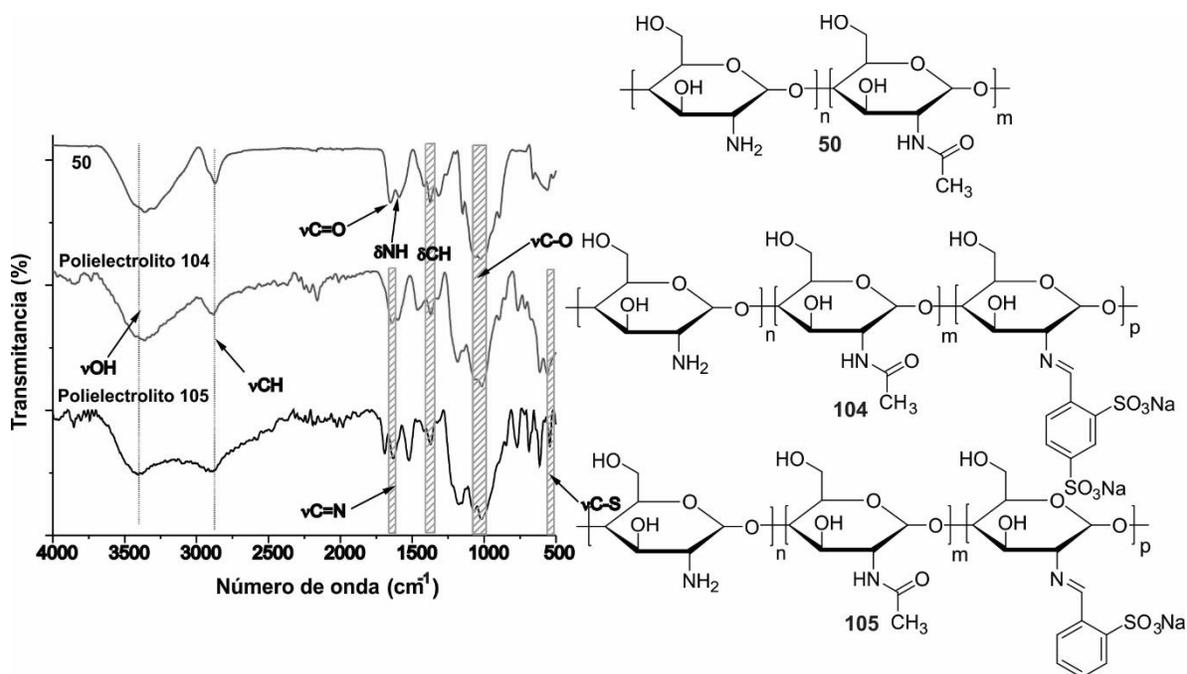
Para la preparación de las nanopartículas de Au se mezclaron 1 mL de la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 2 mL de la solución de polielectrolito **104** en un vial de vidrio. La mezcla fue calentada a 85 °C por 20 minutos en un baño de glicerina precalentado. La formación de las nanopartículas fue monitoreada a diferentes intervalos de tiempo mediante espectroscopía UV-Vis. La síntesis de nanopartículas de Au con el polielectrolito **105** fue realizada mezclando 3 mL de la solución de polielectrolito **105** con 1 mL de la solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y calentando a 85 °C por 75 min.

La síntesis de nanopartículas de Ag fue realizada mezclando 3 mL de las soluciones de los polielectrolitos **104** o **105** con 1 mL de la solución de  $\text{AgNO}_3$ . Después, las soluciones fueron calentadas a 100 °C por 30 minutos. Todas las soluciones fueron monitoreadas mediante espectroscopía UV-Vis a diferentes intervalos de tiempo. El tamaño y la forma de las nanopartículas fue analizada por TEM.

### **3.3. Resultados y discusión**

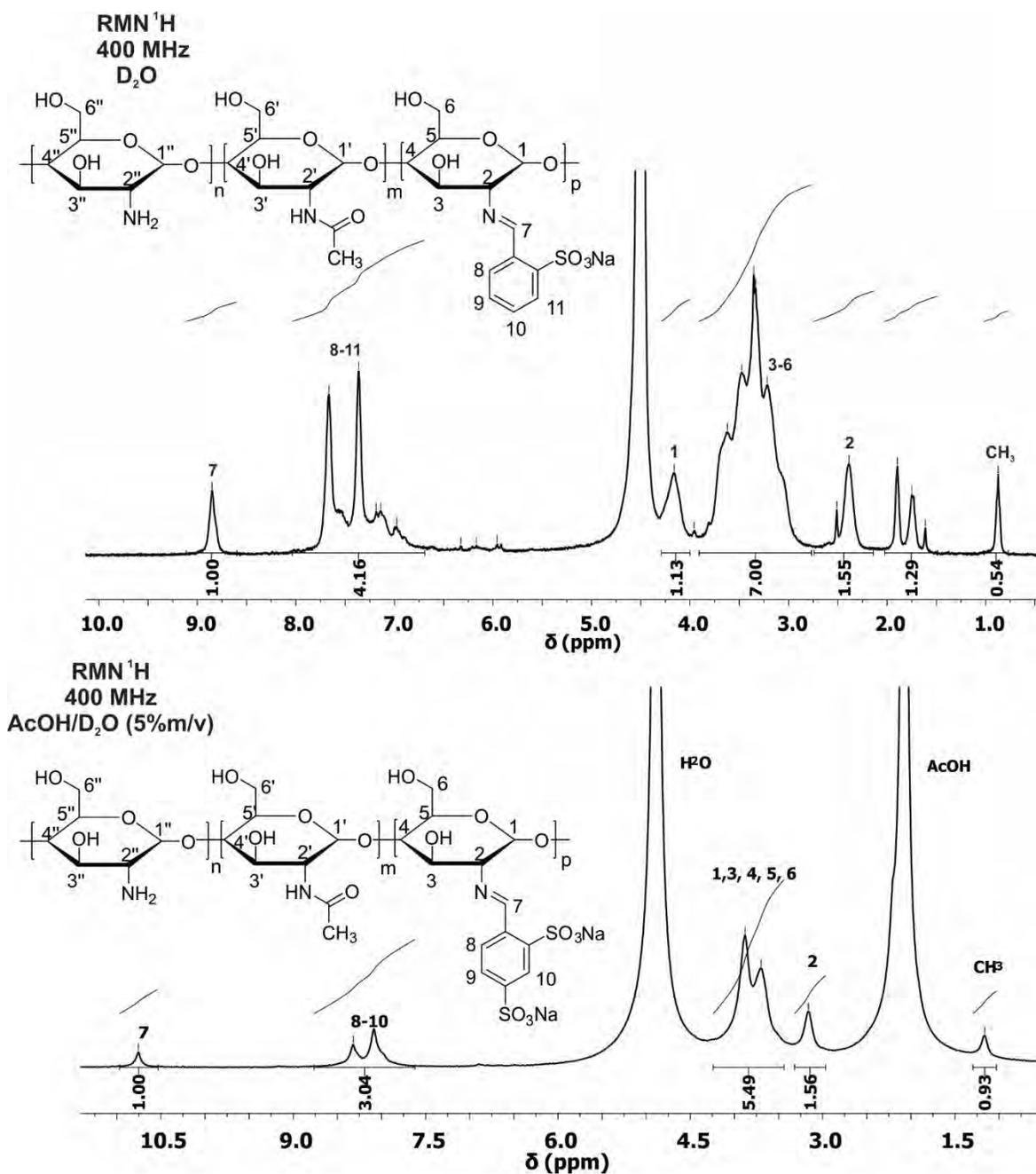
#### **3.3.1. Caracterización de los polielectrolitos obtenidos por modificación química del quitosano**

La caracterización por FT-IR dio evidencia de la modificación química del quitosano (Figura 42). Los espectros de los polielectrolitos **104** y **105** mostraron bandas de absorción en 1641 y 1630  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, la cuales fueron atribuidas a la vibración  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  del grupo imino. Estas bandas de absorción constituyen la principal evidencia de la obtención de los polielectrolitos **104** y **105**, ya que el grupo imino es formado durante la reacción de modificación química del quitosano con los formilbencensulfonatos. En ambos espectros también se observó una banda de absorción en 615  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración  $\nu_{\text{C}-\text{S}}$  del grupo sulfonato, la cual se encuentra ausente en el espectro del quitosano y da evidencia de la modificación química realizada. Además, en los espectros del quitosano modificado se observaron las bandas de absorción características del esqueleto de la cadena polimérica del quitosano.



**Figura 42.** Espectros de FT-IR de los polielectrolitos obtenidos por modificación química del quitosano.

En la Figura 43 se muestran los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polielectrolitos **104** y **105**. La principal evidencia de la obtención de los polielectrolitos es la presencia de las señales en 8.85 y 10.6 ppm respectivamente, que corresponden a los protones de los grupos imínicos formados durante la modificación química. También se observa la presencia de protones aromáticos que corresponden a las señales presentes en 8.75-6.75 ppm en ambos espectros. Los espectros de los polielectrolitos conservan las señales debidas a los protones de la cadena polimérica del quitosano, las cuales fueron observadas en el rango de 4.25 a 1 ppm. Finalmente, las señales observadas en 0.85 y 1.16 ppm en los espectros de los polielectrolitos **104** y **105** respectivamente, fueron atribuidas a los protones de los metilos de los grupos *N*-acetil residuales del quitosano.

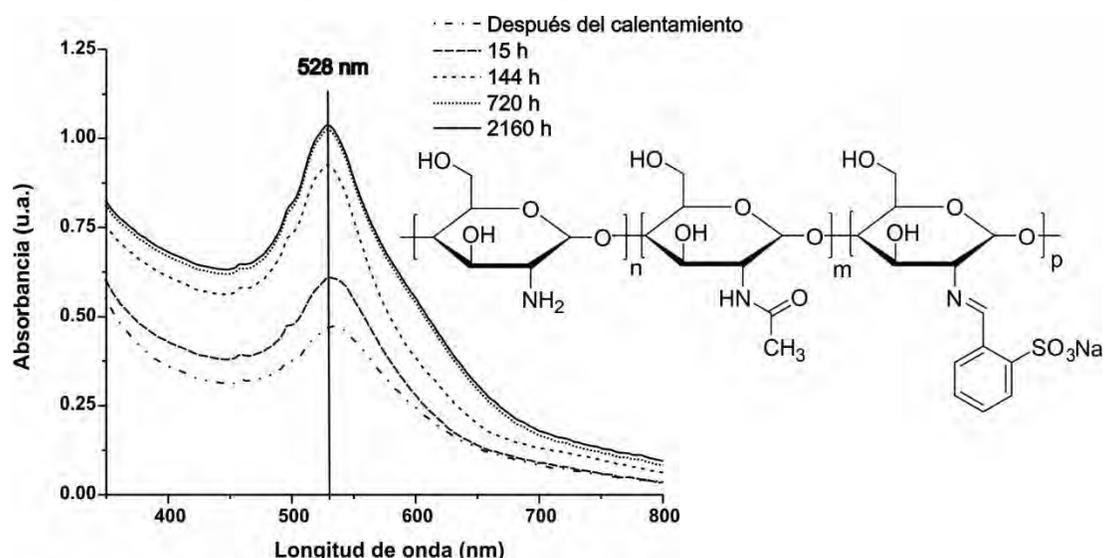


**Figura 43.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polielectrolitos **104** y **105**.

### 3.3.2. Síntesis y estabilización de nanopartículas de Au

Al mezclar las soluciones del polielectrolito **104** y HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente no se observó la reducción de los iones Au<sup>3+</sup> ni la consecuente formación de nanopartículas de Au. Bajo estas condiciones sólo se observó la formación de un precipitado amarillo. Sin embargo, con el calentamiento a 85 °C se observó un cambio de color en la

solución pasando de amarillo a rosa sin la formación de precipitados. El espectro de UV-Vis (Figura 44) de la solución mostró una banda de absorción en 533 nm atribuida a la resonancia del plasmón superficial de nanopartículas de Au, siendo esta la principal evidencia de la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  y de la formación de nanopartículas de Au. Posteriormente, se observó un incremento en la intensidad de la banda de RSP conforme incrementó el tiempo de reacción. A las 720 h de reacción la banda de RSP alcanzó su máxima intensidad y la posición de la banda mostró un desplazamiento a 528 nm, el cual fue atribuido a una disminución en el tamaño promedio de las nanopartículas formadas. Posteriormente, no se observaron cambios significativos en el espectro de UV-Vis de la solución coloidal, indicando que la solución permaneció estable por varios meses.

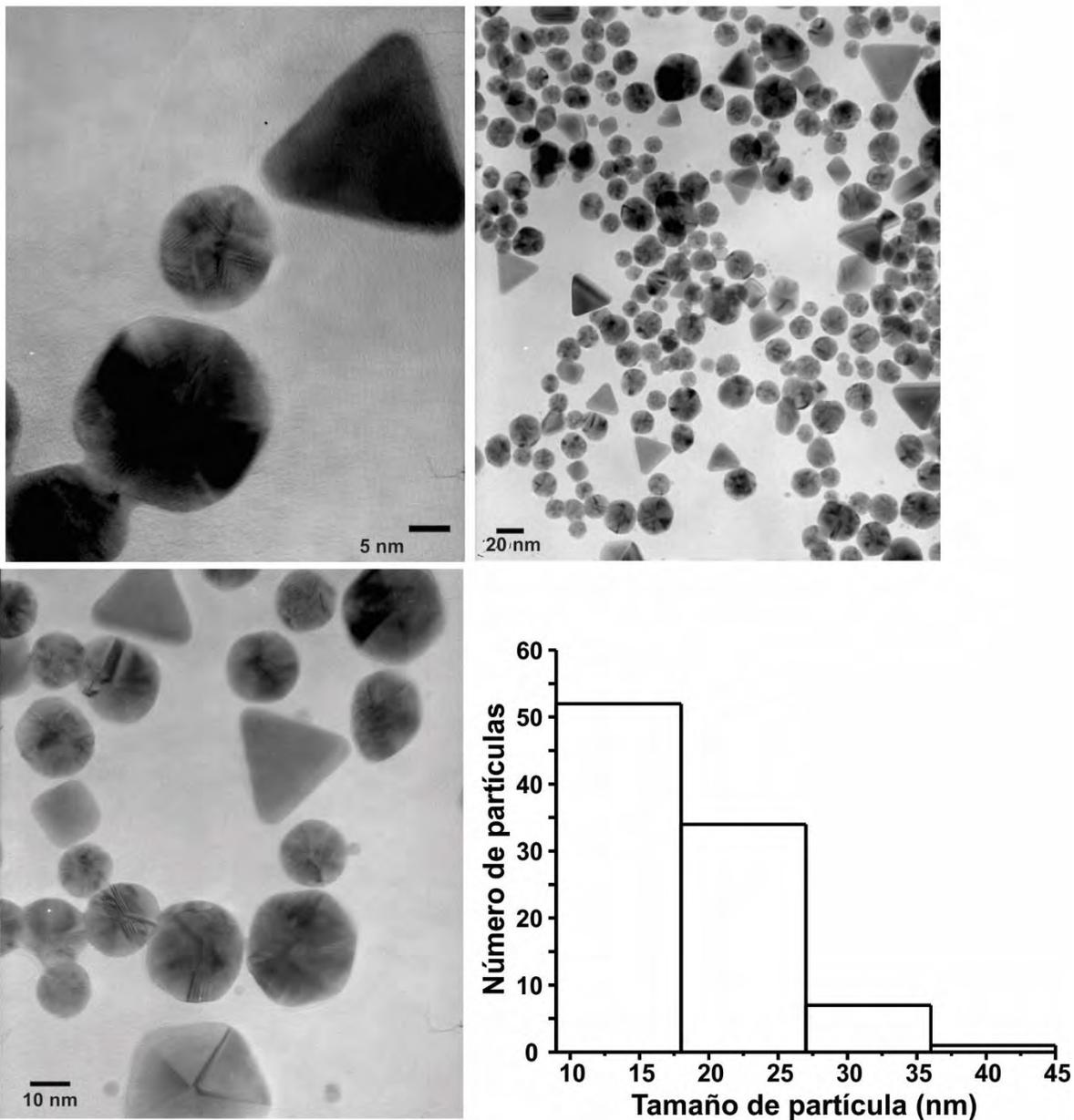
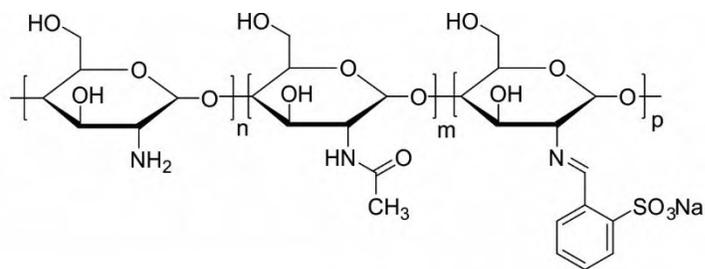


**Figura 44.** Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito **104**.

El polielectrolito **104** es capaz de realizar las funciones de agente reductor de iones  $\text{Au}^{3+}$  y de estabilizador de nanopartículas de Au en solución coloidal. El polielectrolito **104** es un agente reductor débil en comparación con otros agentes reductores como el  $\text{NaBH}_4$ , ya que la reducción ocurre a temperaturas mayores a la temperatura ambiente y en periodos de tiempo más largos que los observados en la reducción con  $\text{NaBH}_4$ .

Las imágenes de TEM (Figura 45) revelaron la obtención de nanopartículas de Au con formas anisotrópicas tales como decaedros, dodecaedros y prismas de base triangular. De acuerdo con la imagen el 91% de las nanopartículas presenta forma de poliedros regulares

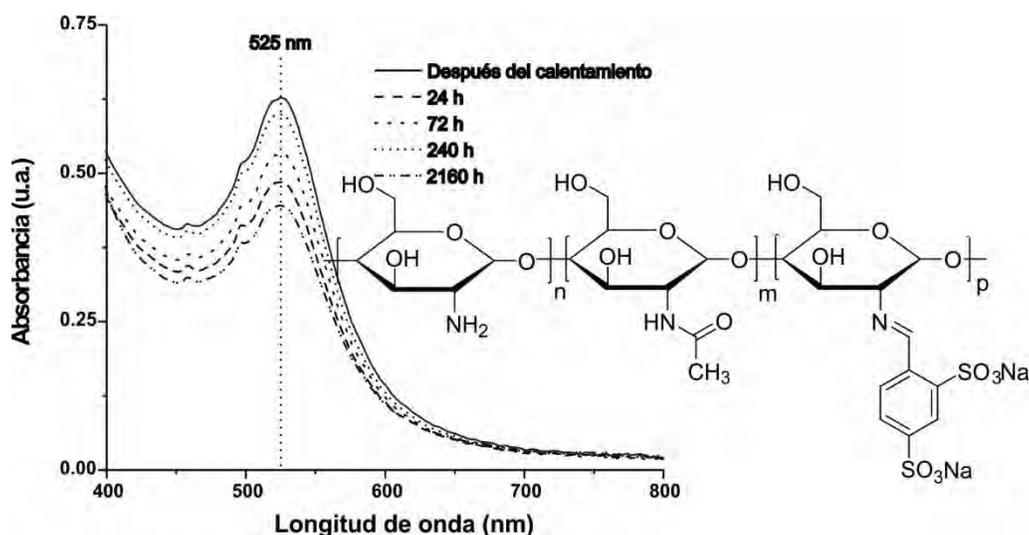
como decaedro y dodecaedro, mientras el 9% corresponde a nanopartículas con forma de prismas. En cuanto al tamaño de las nanopartículas, las imágenes muestran nanopartículas en el rango 9 a 43 nm con un tamaño promedio de 19 nm. La mayoría de las nanopartículas se encuentran en el rango de 9 a 23 nm, indicando que existe una distribución de tamaño relativamente estrecha.



**Figura 45.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito **104** y su histograma de distribución de tamaño.\*

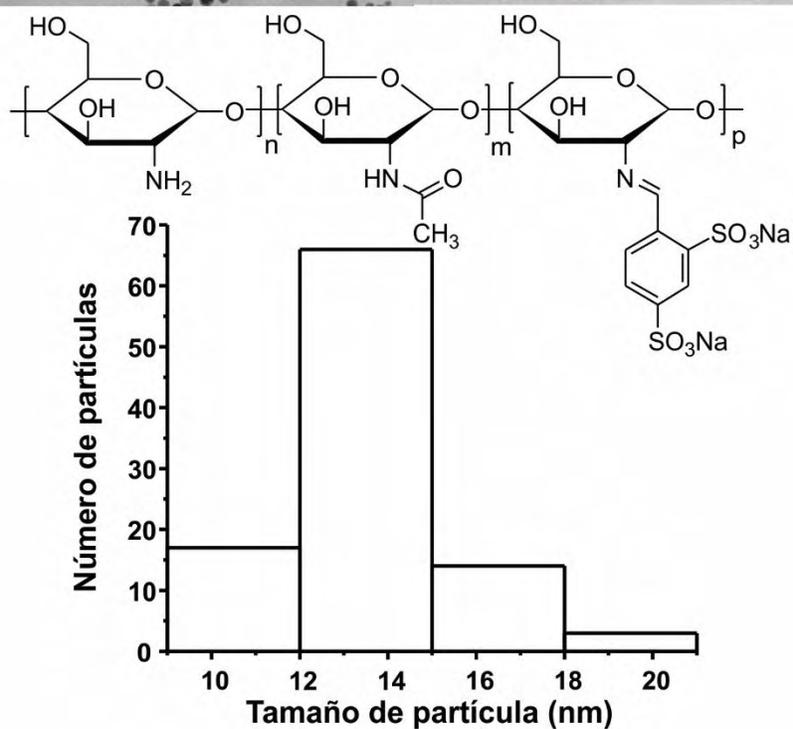
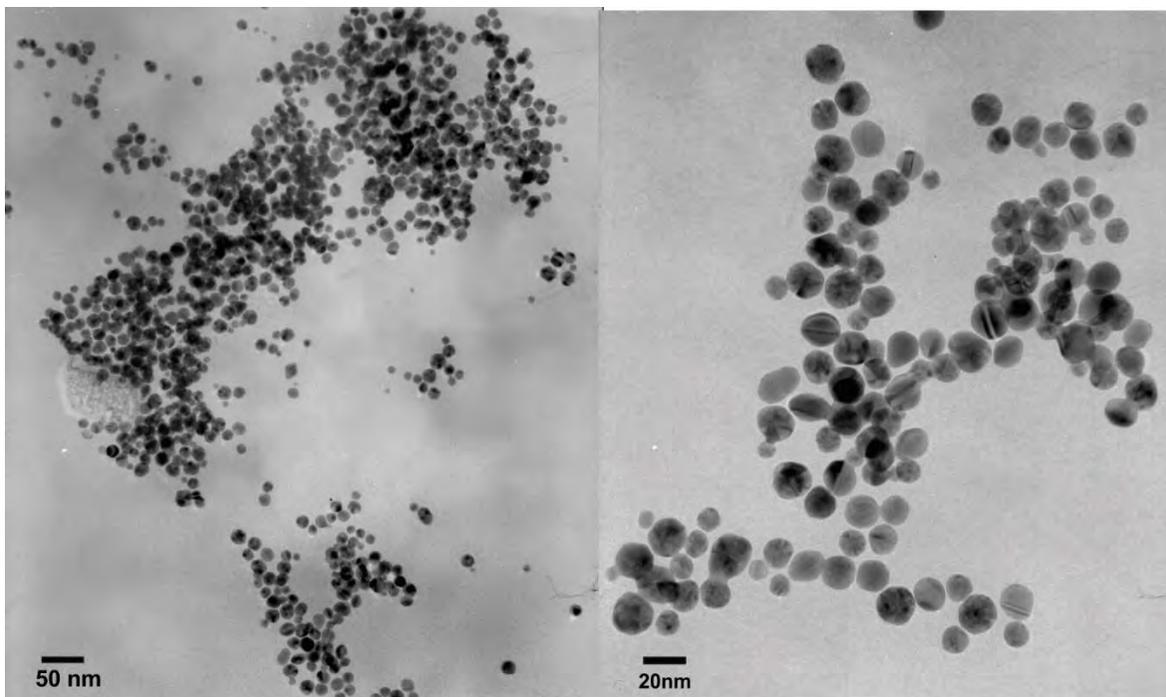
\*Esta imagen fue seleccionada por la revista *Journal of Applied Polymer Science* como portada de su edición 134(38) en 2017.

La reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  con el polielectrolito **105** también fue realizada a 85 °C y después del calentamiento la solución adquirió color rosa. El espectro de UV-Vis de la solución (Figura 46) mostró una banda de absorción en 525 nm atribuida a la RPS de nanopartículas de Au. Después de 240 h, la solución alcanzó la estabilización y no se observaron cambios significativos en el espectro de UV-Vis permaneciendo estable durante varios meses. Al igual que el polielectrolito **104**, el polielectrolito **105** también mostró propiedades de un agente reductor débil.



**Figura 46.** Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito **105**.

Las imágenes de TEM obtenidas (Figura 47) mostraron que las nanopartículas de Au tienen forma cuasi-esférica y tamaño en el rango de 9 a 20 nm, con tamaño promedio de 14 nm. Las imágenes revelaron que existe una distribución estrecha de tamaño y homogeneidad en la forma de las nanopartículas. De este modo, el polielectrolito **105** es un buen agente estabilizador de nanopartículas de Au además de ser un agente reductor de iones  $\text{Au}^{3+}$ .



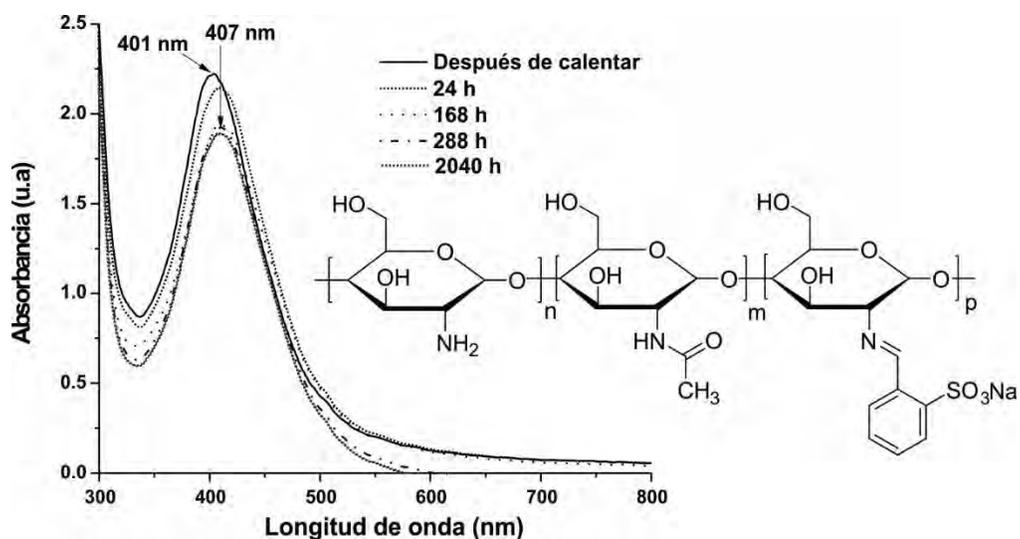
**Figura 47.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito 105.

La obtención de nanoestructuras con forma anisotrópica de Au no ha sido reportada por otros autores que han empleado quitosano como agente reductor y estabilizador. Las

nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito **104** con grupos sulfonato en posición *orto* con respecto al grupo imino muestran formas anisotrópicas. Esto puede deberse a que el proceso de nucleación ocurre en la cercanía del grupo imino y el grupo ionógeno en cada unidad estructural repetitiva del polielectrolito **104**. De este modo, el polielectrolito activa el crecimiento preferencial de las nanopartículas en ciertas direcciones, lo cual conduce a la obtención de nanopartículas con forma anisotrópica. Lo anterior no puede ocurrir en el polielectrolito **105**, el cual tiene dos grupos ionógenos en posiciones *orto* y *para* con respecto al grupo imino, lo cual permite que las nanopartículas se formen en la cercanía de varias unidades repetitivas del polielectrolito, haciendo que el crecimiento de las nanopartículas sea homogéneo en todas direcciones, formando nanopartículas cuasiesféricas.

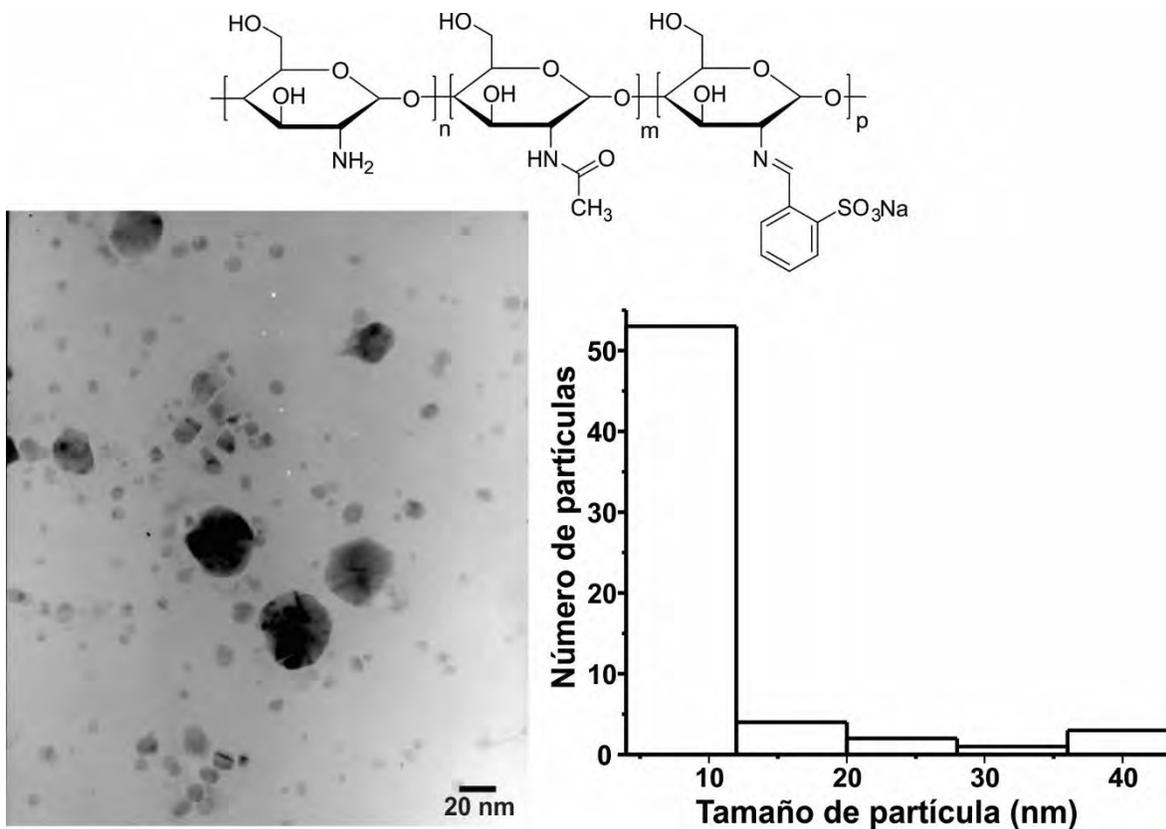
### **3.3.3. Síntesis y estabilización de nanopartículas de Ag con los polielectrolitos**

La reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  con ambos polielectrolitos ocurrió a 100 °C y no a temperatura ambiente. En la Figura 48 se muestra el espectro de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **104**. La banda de RPS de nanopartículas de Ag fue observada en 401 nm después del calentamiento a 100 °C. Esta banda es la principal evidencia de la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  y de la formación de nanopartículas de Ag. Posteriormente, la banda de RPS mostró un desplazamiento a 407 nm y la disminución de la intensidad de la banda. La evolución de los espectros de UV-Vis muestra que la solución coloidal alcanzó la estabilidad a las 288 h de reacción. Después no se observaron cambios en la posición ni en la intensidad de la banda, indicando que la solución coloidal permaneció estable durante varios meses.



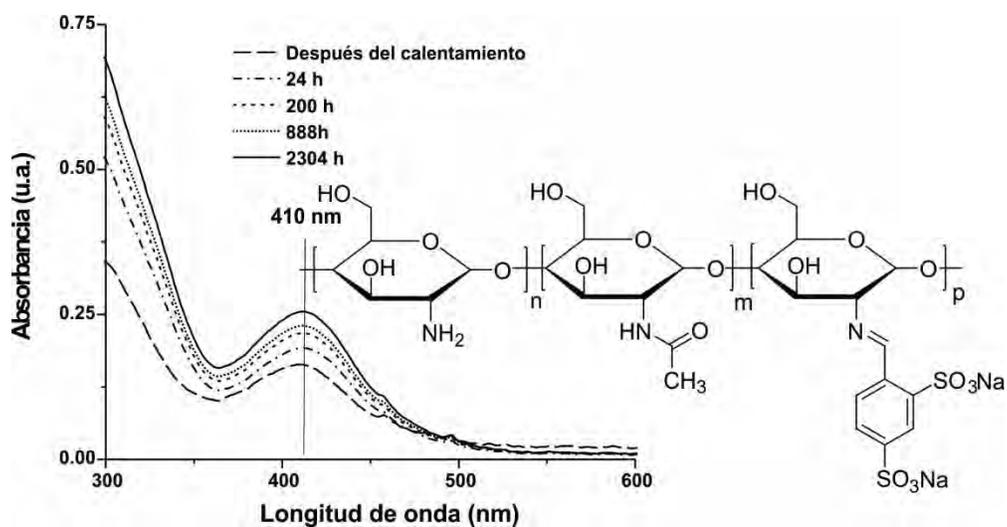
**Figura 48.** Evolución temporal de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polielectrolito **104**.

En la Figura 49 se muestra una imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **104**. La imagen mostró la obtención de nanopartículas con forma de “piedras de río” con tamaños que oscilan entre 4 y 43 nm, siendo 8 nm el tamaño promedio. Las nanopartículas de Ag fueron obtenidas con una distribución de tamaño estrecha, mostrando que cerca del 90 % del total de las partículas fueron obtenidas en el rango de 4-11 nm. De este modo, el polielectrolito **104** es un buen agente estabilizador de nanopartículas de Ag además de ser un agente reductor de iones  $\text{Ag}^+$ . Las propiedades reductoras de este polielectrolito para el ión  $\text{Ag}^+$  también se consideran de reductor débil.



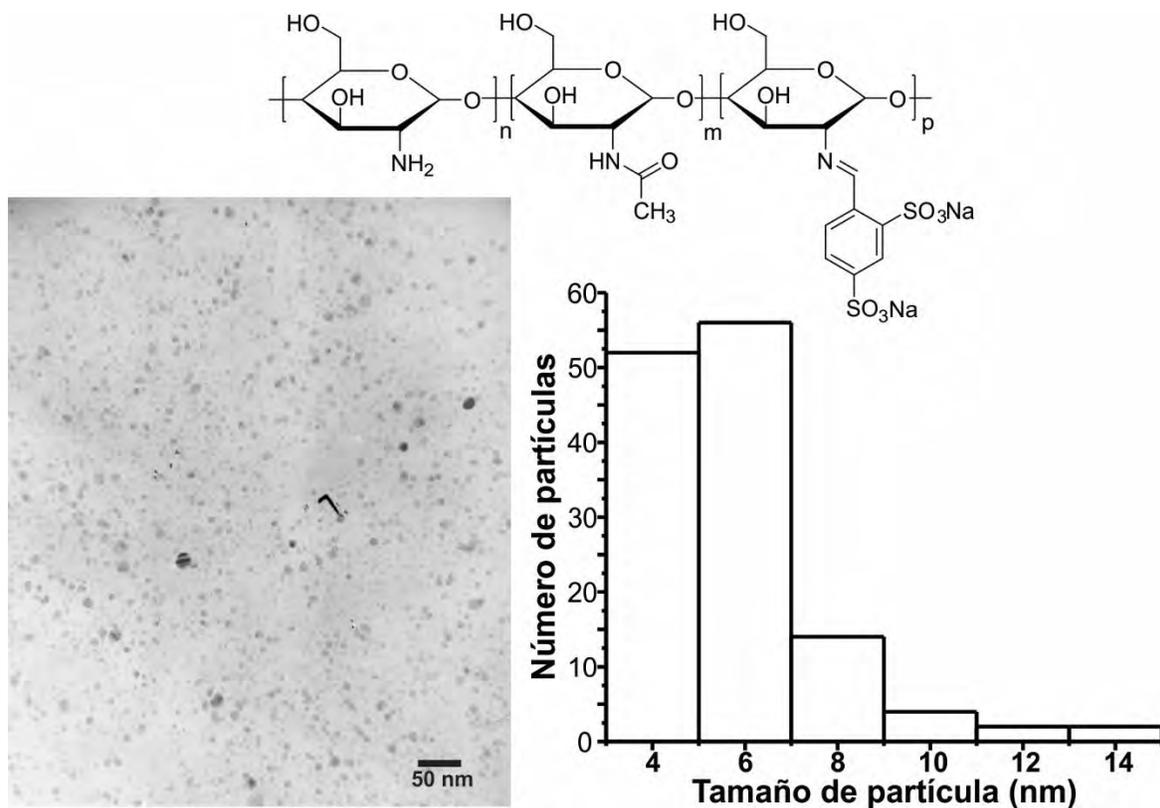
**Figura 49.** Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **104** y su histograma de distribución de tamaño.

El espectro de UV-Vis (Figura 50) de las nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **105** mostró la banda de RPS de nanopartículas de Ag en 410 nm, la cual fue observada después del calentamiento a 100 °C. Esta banda es evidencia de la reducción de iones  $\text{Ag}^+$  y de formación de nanopartículas de Ag. La evolución de los espectros muestra que a las 240 h el sistema llegó a la estabilización y posteriormente las nanopartículas de Ag permanecieron estables en la solución coloidal durante varios meses. De este modo, el polielectrolito **105** también es un agente reductor débil para iones  $\text{Ag}^+$ .



**Figura 50.** Evolución temporal de nanopartículas de Ag estabilizadas con polielectrolito **105**.

La imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **105** (Figura 51) reveló la obtención de nanopartículas de Ag con forma cuasi-esférica. En la imagen se observa que las nanopartículas de Ag fueron obtenidas con un tamaño entre 3 y 17 nm y con tamaño promedio de 5 nm. De este modo, el polielectrolito **105** es mejor agente estabilizador para nanopartículas de Ag que el polielectrolito **104**, obteniéndose distribución de tamaño más estrecha y mayor homogeneidad en la forma de las nanopartículas.



**Figura 51.** Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **105** y su histograma de distribución de tamaño.

Finalmente, la síntesis de nanopartículas con los polielectrolitos **104** y **105** cumple con algunos de los requerimientos establecidos para la síntesis verde de nanopartículas. Primero, al emplear estos polielectrolitos como agentes reductores se evita el uso de agentes reductores como NaBH<sub>4</sub> o N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> los cuales son sumamente tóxicos. Además, la síntesis de nanopartículas puede ser realizada en medio acuoso, evitando el uso de disolventes tóxicos o nocivos para el medio ambiente como la DMF y el DMSO. Por último, las propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad del quitosano podrían ser conferidas a los polielectrolitos **104** y **105** obtenidos por modificación química, haciendo que el agente estabilizador de las nanopartículas también sea amigable con el medio ambiente.

### 3.4. Conclusiones

Los polielectrolitos con grupos sulfonato obtenidos por modificación química del quitosano fueron capaces de reducir los iones  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$ . Además, estos polielectrolitos son buenos agentes estabilizadores de nanopartículas de Au y Ag obteniendo control sobre la forma y el tamaño de las nanopartículas. El polielectrolito **104** con grupos sulfonato en posición *orto* produjo nanopartículas de Au con formas anisotrópicas, lo cual puede ser atribuido a que el crecimiento de las nanopartículas ocurre en la cercanía de los grupos sulfonato e imino de cada unidad repetitiva del polielectrolito, donde se favorece el crecimiento preferencial en ciertas direcciones. Las nanopartículas de Au y Ag estabilizadas con el polielectrolito **105** mostraron tamaños promedio menores y distribuciones de tamaño más estrechas que las observadas en nanopartículas estabilizadas con el polielectrolito **104**. Los resultados muestran que el uso de polielectrolitos semisintéticos como agentes reductores de iones  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  y como estabilizadores de nanopartículas de Au y Ag es una alternativa viable para la síntesis de nanopartículas metálicas por el método coloidal. Los polielectrolitos semisintéticos permiten obtener soluciones coloidales de nanopartículas estables las cuales presentan control sobre la forma y el tamaño.

# **CAPÍTULO 4**

## **Estabilización de nanopartículas de Au y Ag con polielectrolitos sintéticos aniónicos**

## 4.1. Antecedentes

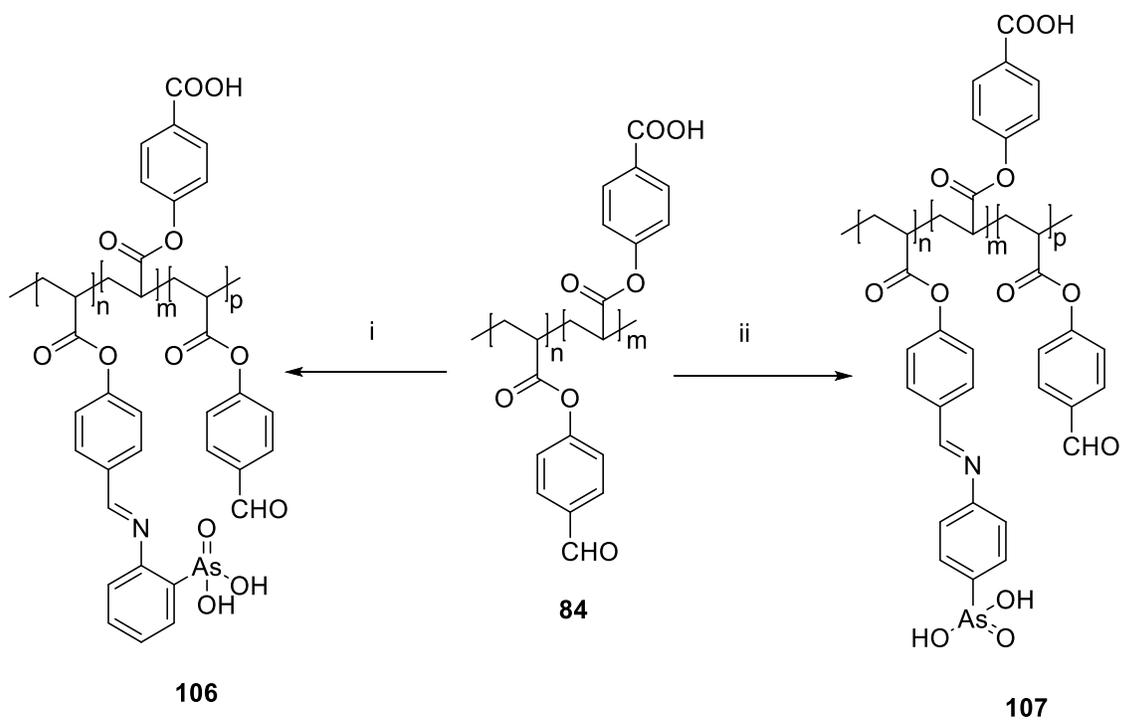
Como es sabido, los polielectrolitos con grupos ácidos  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SO}_2(\text{OH})$ , y  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  han sido empleados en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au y Ag. Dichos polielectrolitos tienen alto peso molecular y son polidispersos. Para controlar el peso molecular, el hexaclorociclotrifosfaceno ha sido empleado en la síntesis de macroelectrolitos bi, tri, tetra y hexasustituidos con peso molecular y arquitectura controlados. Debido a su peso molecular controlado y arquitectura controlada, los macroelectrolitos con grupos ácidos han sido empleado en la remoción de colorantes textiles y en la estabilización de nanopartículas de Au [11].

Los resultados mostrados en el capítulo 3 indicaron que la posición del grupo ionógeno en el anillo aromático del polielectrolito tiene un efecto importante sobre la forma de las nanopartículas formadas por los polielectrolitos. Esto abre la posibilidad de controlar la forma de las nanoestructuras modificando la posición de los grupos ionógenos sobre un anillo aromático para obtener nanopartículas con forma cuasi-esférica o bien nanopartículas anisotrópicas como decaedros, dodecaedros y prismas de base triangular o hexagonal. Para conocer más acerca del efecto de la posición del grupo ionógenos sobre un anillo aromático se propuso como objetivo sintetizar nuevos polielectrolitos y macroelectrolitos aniónicos para la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au. De acuerdo con la posición del grupo aniónico se obtuvieron diferentes nanoestructuras como nanodecaedros, nanododecaedros, nanoplatos triangulares y hexagonales, nanopartículas esféricas y nanoensambles esféricos.

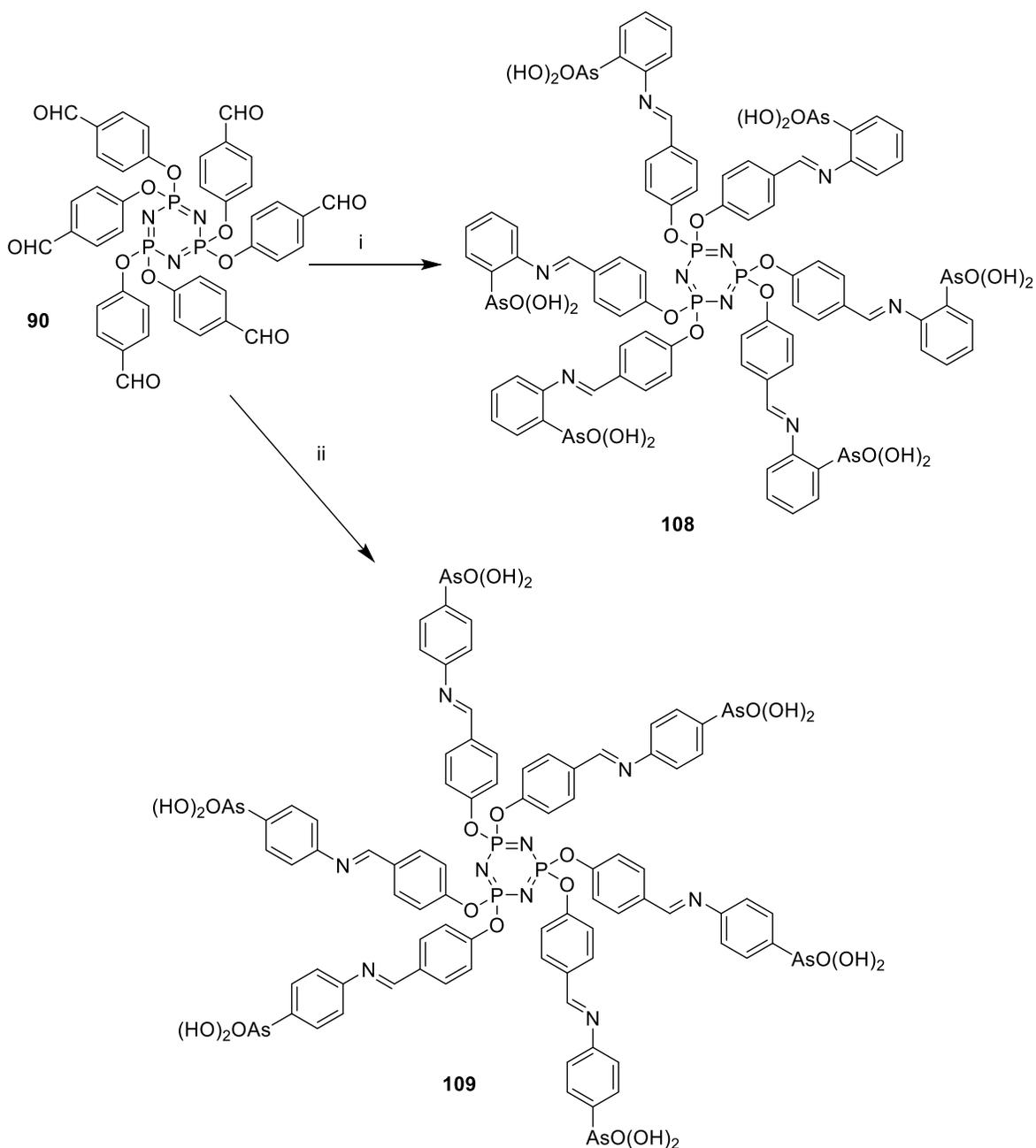
## 4.2. Metodología experimental

### 4.2.1. Síntesis de polielectrolitos aniónicos

Los polielectrolitos aniónicos con grupos ácido arsónico **106** y **107** fueron sintetizados mediante modificación química del poli(*p*-acrililoxibenzaldehído) (**84**) haciéndolo reaccionar con los ácidos *o*- y *p*-arsanílicos (Esquema 14). Los macroelectrolitos **108** y **109** fueron obtenidos por reacción del compuesto **90** con los ácidos *o*- y *p*-arsanílicos respectivamente como se muestra en el Esquema 15.



**Esquema 14.** Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido arsónico: i) ácido *o*-arsanílico, DMF; ii) ácido *o*-arsanílico,  $\text{MeSO}_3\text{H}$ ; DMF; iii) ácido *p*-arsanílico, DMF.



**Esquema 15.** Síntesis de macroelectrolitos con grupos ácido arsónico: i) ácido *o*-arsanílico, DMF; ii) ácido *p*-arsanílico.

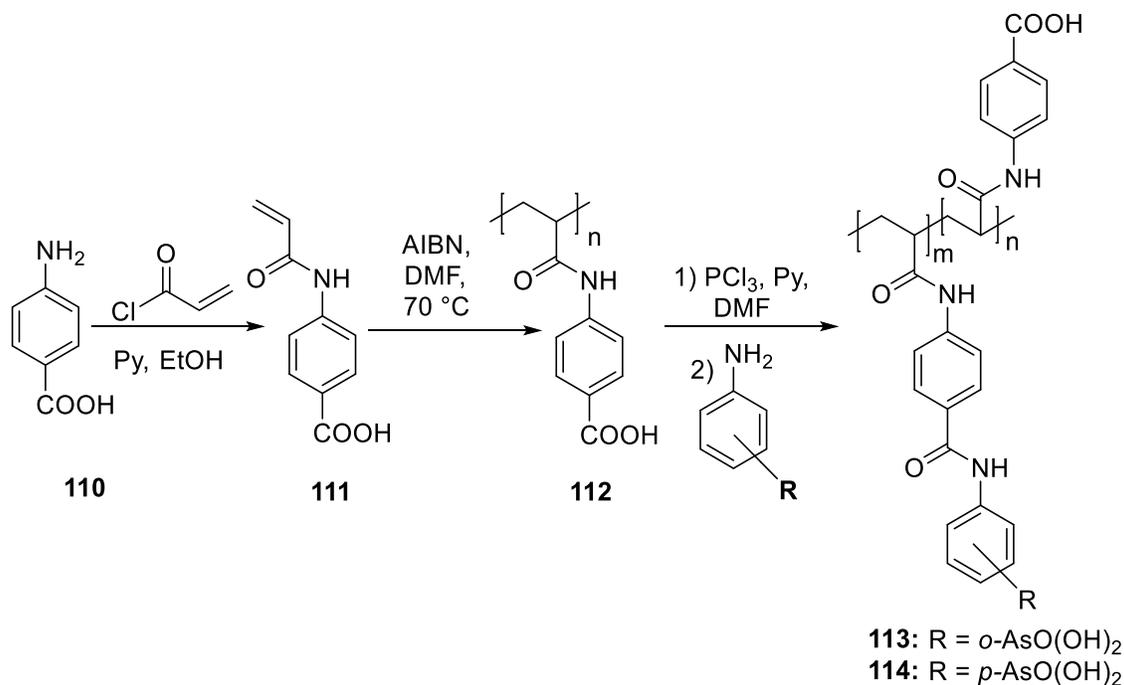
**Síntesis del polielectrolito 106.** En un matraz de fondo redondo se disolvieron 0.35 g (0.0085 mmol) del polímero **84** en 10 mL de DMF y se adicionaron 1.03 g (4.74 mmol) de ácido *o*-arsanílico. La mezcla fue agitada y calentada a 70 °C por 2 h obteniendo un precipitado verde. El producto sólido fue separado por decantación, se lavó con etanol repetidas veces y se secó a 60 °C en una estufa de vacío. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, D<sub>2</sub>O-NaOH):**

9.76 (1H, s, CHO); 8.27 (1H, s, N=CH); 8–6.7 (20H, señal ancha, Ar-H); 3–2.2 (5H, señal ancha, CH); 2.2–1 (3H, señal ancha, CH<sub>2</sub>). **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3072 vOH; 2927 vC-H; 1751 vC=O; 1696 vC=O; 1627 vC=N, 1598 vC=C; 1126, 1202 vC-O; 880, 759 vAs-O.

**Síntesis del polielectrolito 107.** En un matraz de fondo redondo se disolvieron 0.5 g (0.012 mmol) del polímero **84** en 15 mL de DMF. La mezcla fue calentada a 95 °C y se adicionaron 0.10 g de MeSO<sub>3</sub>H y 1.5 g (6.91 mmol) de ácido *p*-arsanílico previamente disuelto en 5 mL de DMF. La mezcla fue calentada a reflujo por 48 h obteniendo una solución café. Al término de la reacción la DMF se destiló bajo presión reducida y el producto fue precipitado en 50 mL de acetona. El precipitado fue filtrado y lavado con acetona y secado a 50 °C en una estufa de vacío. **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3441 vOH, 2934 vCH, 1690 vC=O, 1640 vC=O, 1617 vC=N, 1600 vC=C, 1515 δN-H, 1200 vC-N. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, D<sub>2</sub>O + NaOH):** 9.76 (1H, s, CHO); 8.27 (1H, s, N=CH); 8–6.7 (20H, m, Ar-H); 3–2.2 (5H, señal ancha, CH); 2.2–1 (3H, señal ancha, CH<sub>2</sub>).

**Síntesis de macroelectrolitos aniónicos.** Los macroelectrolitos **108** y **109** fueron sintetizados de acuerdo con siguiente procedimiento. En un matraz de fondo redondo se disolvieron 0.5 g (0.58 mmol) del compuesto **90** en 15 mL de DMF. Después, 0.88 g (4.06 mmol) de ácido *o*-arsanílico o *p*-arsanílico previamente disueltos en DMF fueron adicionados gota a gota. La mezcla fue calentada a 150 °C por 72 o 24 h para **108** o **109**, respectivamente. Al término de la reacción la DMF fue destilada bajo presión reducida. El macroelectrolito **108** fue precipitado en una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1) y el macroelectrolito **109** en acetona/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1). Finalmente, el precipitado fue filtrado y secado bajo presión reducida. **Hexakis(4-(((2-aronofenil)imino)metil)fenoxi)ciclotrifosfaceno (108).** **Rendimiento:** 99%. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, D<sub>2</sub>O + NaOH):** 8.11 (1H, s, HC=N), 5.9–7.9 (8H, señal ancha, Ar-H). **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 1665 vC=N; 1204, 1180, 1162 vP=N; 957 vP-O-Ar; 855 v<sub>sym</sub>As-O; 751 v<sub>asym</sub>As-O. **Hexakis(4-(((4-aronofenil)imino)metil)fenoxi)ciclotrifosfaceno (109).** **Rendimiento:** 99%. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 8.49 (1H, s, HC=N), 7.6–6.2 (8H, señal ancha, Ar-H). **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 1662 vC=N; 1197, 1176, 1153 vP=N; 1014 vP-O-Ar; 881 v<sub>sym</sub>As-O, 751 v<sub>asym</sub>As-O.

Además de los polielectrolitos y macroelectrolitos imínicos se sintetizaron los polielectrolitos **113** y **114** mediante modificación química del poli(ácido *p*-acrilamidobenzoico) como se muestra en el Esquema 16.



**Esquema 16.** Modificación química del poli(ácido *p*-acrilamidobenzoico).

**Síntesis del monómero ácido *p*-acrilamidobenzoico (111).** En un matraz de una boca se disolvió 1 g (7.29 mmol) de ácido *p*-aminobenzoico (**110**) en 10 mL de metanol recién destilado. La solución fue enfriada usando un baño de hielo hasta una temperatura entre 5-7 °C y simultáneamente se adicionaron gota a gota 0.6 mL (7.42 mmol) de cloruro de acrililoilo y 0.6 mL (7.45 mmol) de piridina bajo atmósfera de argón. La mezcla fue mantenida en agitación a temperatura ambiente por 24 h. Al término de la reacción, el metanol fue evaporado y se adicionaron 25 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M manteniendo la con agitación por 30 min. Posteriormente, el producto sólido fue separado por filtración y se lavó repetidas veces con agua. Finalmente, el sólido fue secado bajo presión reducida a 60 °C obteniéndose un polvo blanco como producto. **Rendimiento:** 1.28 g (92 %). **FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3309 vOH; 1724 vC=O (ácido carboxílico); 1667 vC=O (amida); 1633 vC=C (alqueno); 1600 vC=C (aromático); 1288 vC-O. **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 10.44 (1H, s, NH), 7.91 (2H, d,

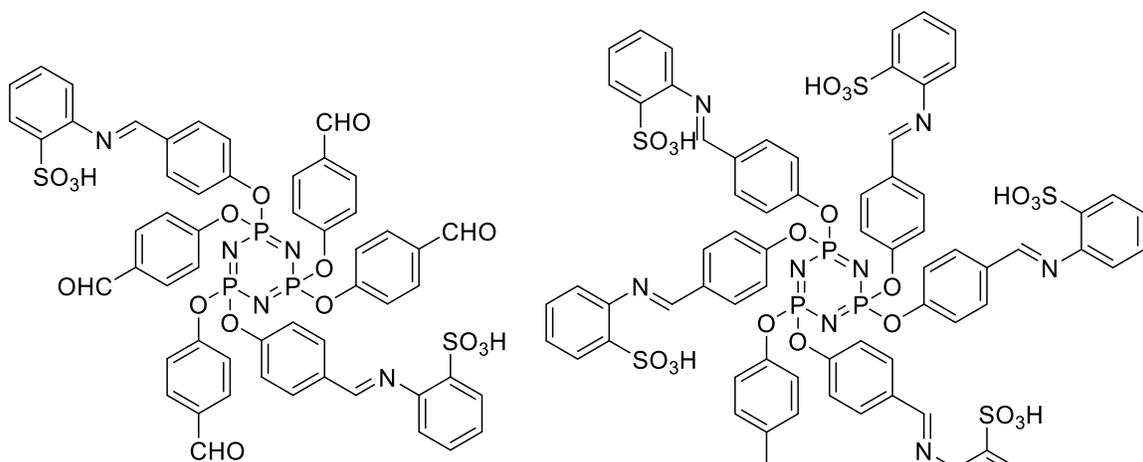
$J = 8$  Hz, Ar-H), 7.79 (2H, d,  $J = 7.9$  Hz, Ar-H), 6.45 (1H, dd,  $J = 16.9, 10.0$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ), 6.28 (1H, dd,  $J = 16.9, 1.8$  Hz,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 5.77 (1H, dd,  $J = 10.0, 1.8$  Hz,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

**Síntesis de poli(ácido *p*-acrilamidobenzoico) (112).** La polimerización del monómero **111** fue realizada vía radicales libres mediante la técnica de polimerización en solución. En un tubo de ensayo se disolvió 1 g (5.23 mmol) de **111** en 1 mL de DMF y se agregaron 20 mg (0.12 mmol) de AIBN (2% en peso). La mezcla fue burbujeada con argón durante 20 minutos y el tubo fue sellado herméticamente. La polimerización fue realizada a 70 °C durante 1 h. el polímero fue precipitado en 25 mL de agua destilada y el sólido obtenido fue filtrado a vacío y secado. A continuación, el polímero fue purificado disolviendo en etanol y precipitando en diclorometano. Se obtuvo un polvo blanco como producto el cual fue soluble en DMF, DMSO, metanol y etanol. **Rendimiento:** 0.9654 g (96%). **FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3309  $\nu\text{OH}$ ; 2922  $\nu\text{CH}$ ; 1667  $\nu\text{C}=\text{O}$  (amida); 1600  $\nu\text{C}=\text{C}$  (aromático); 1288  $\nu\text{C}-\text{O}$ . **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 9.93 (1H,  $\underline{\text{N}}\text{H}$ ); 7.96-7.20 (4H, Ar- $\underline{\text{H}}$ ); 3.02-0.84 (3H, CH,  $\text{CH}_2$ ).

**Síntesis de los polielectrolitos 113 y 114.** En un matraz balón se disolvieron 0.5 g del polielectrolito **112** en 5 mL de DMF y se adicionaron 0.4 mL de piridina. Posteriormente, se agregaron 0.2 mL de tricloruro de fósforo y la mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 min. A continuación, se adicionaron 3.12 mmol de los ácidos *o*- o *p*-arsanílico y se agitó la mezcla durante 30 minutos a temperatura ambiente hasta disolver los sólidos. La solución obtenida fue calentada a 60 °C durante 4 h. Al término de la reacción la solución fue concentrada por evaporación y el producto fue precipitado adicionando 40 mL de agua. El producto fue lavado con una solución de HCl (5%), filtrado, lavado con agua, etanol y finalmente secado a 70 °C durante 24 h. **Polielectrolito 117. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3316  $\nu\text{OH}$ ; 3069  $\nu\text{NH}$ ; 2940  $\nu\text{CH}$ ; 1679  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1600  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 850  $\nu\text{As}=\text{O}$ ; 763  $\nu\text{As}=\text{O}$ . **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}+\text{KOH}$ ).** 7.83-6.89 (4H, señal ancha, Ar-H); 2.55-1.26 (3H, señal ancha, CH,  $\text{CH}_2$ ). **Polielectrolito 118. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3296  $\nu\text{OH}$ ; 3039  $\nu\text{NH}$ ; 2940  $\nu\text{CH}$ ; 1674  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1600  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 849  $\nu\text{As}=\text{O}$ ; 763  $\nu\text{As}=\text{O}$ . **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}+\text{KOH}$ ):** 8.21-6.16 (3H, señal ancha, Ar-H); 3.11-1.31 (4H, señal ancha, CH,  $\text{CH}_2$ ).

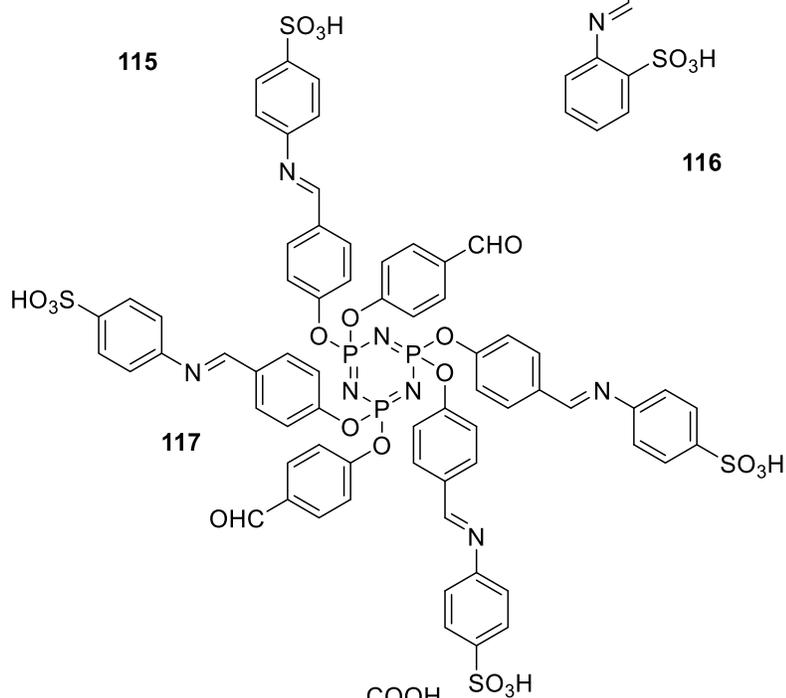
Además, se sintetizaron los macroelectrolitos **115-117** de acuerdo con el procedimiento reportado por Herrera González *et. al*. Finalmente, se sintetizaron los

polielectrolitos aniónicos **118-121** de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura [17, 27, 84].

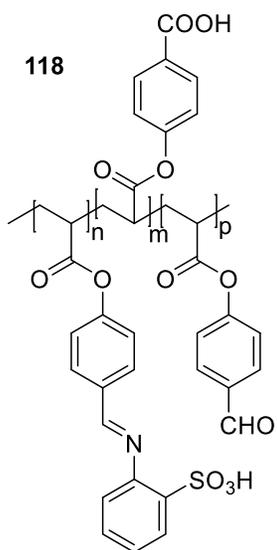


115

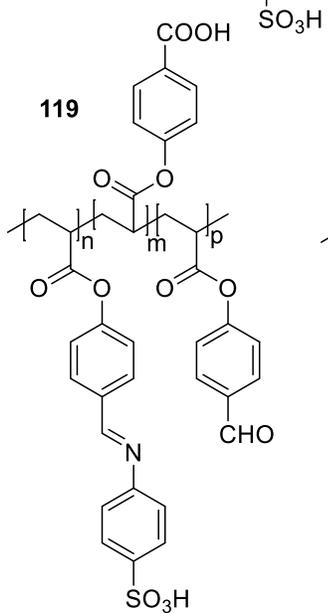
116



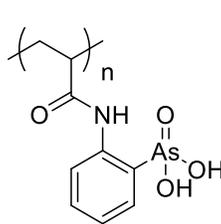
117



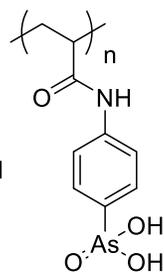
118



119



120



121

117

#### 4.2.2. Síntesis de nanopartículas de Au y Ag

La síntesis de nanopartículas de Au fue realizada por el método coloidal empleando los polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido arsónico como agentes reductores y estabilizadores.

Las soluciones acuosas de los polielectrolitos **106** (2000 mg dm<sup>-3</sup>) y **107** (1000 mg dm<sup>-3</sup>) fueron preparadas en NaOH 0.05 M o 0.01 M, respectivamente. Las soluciones de los macroelectrolitos **108** y **109** fueron preparadas con una concentración de 1×10<sup>-3</sup> M en NaOH 5×10<sup>-4</sup> y 1×10<sup>-2</sup> M, respectivamente. También, se preparó una solución de **108** con concentración 1×10<sup>-3</sup> M en DMF. Las soluciones de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O fueron preparadas en agua y DMF con concentración de 1×10<sup>-3</sup> M. Finalmente, la solución acuosa de AgNO<sub>3</sub> fue preparada con una concentración 1×10<sup>-3</sup> M.

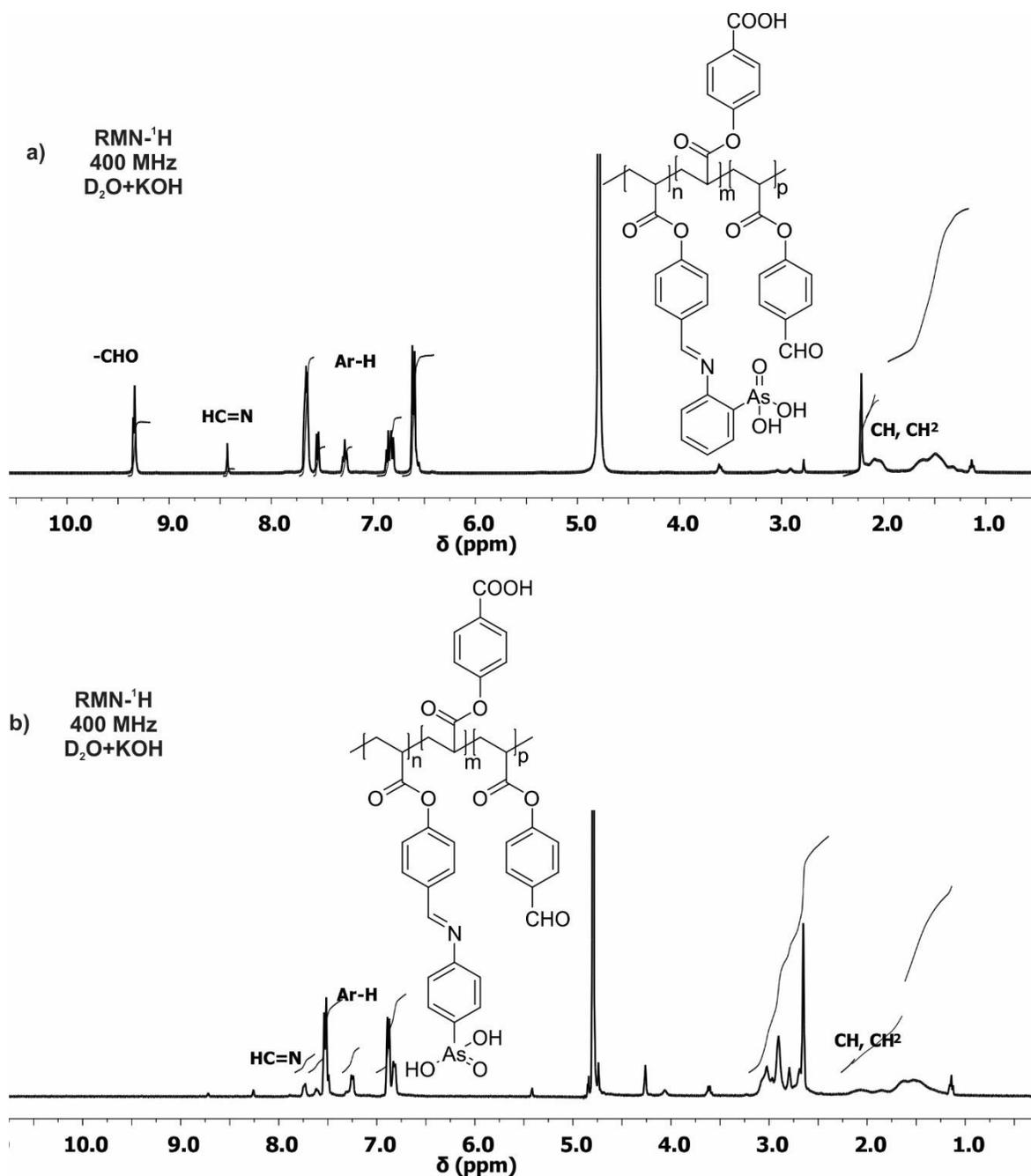
Para la síntesis de nanopartículas con **106**, 3 cm<sup>3</sup> de la solución de polielectrolito fueron mezclados con 1 cm<sup>3</sup> de la solución de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O en un vial de vidrio. La solución fue agitada vigorosamente por 5 s para homogenizar y después permaneció en reposo cubierta de la luz. La síntesis de nanopartículas de Au con **107** fue realizada mezclando 2 cm<sup>3</sup> de la solución de polielectrolito con 1 cm<sup>3</sup> de la solución de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. Para la preparación de nanopartículas de Au con los macroelectrolitos **108** y **109**, 2.5 cm<sup>3</sup> de la solución de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O fueron adicionados a 5 cm<sup>3</sup> de la solución del macroelectrolito a temperatura ambiente. La formación y crecimiento de las nanopartículas de Au fueron monitoreadas a diferentes intervalos de tiempo usando espectroscopia UV-Vis. La forma y distribución de tamaño de las nanopartículas de Au fue analizada mediante imágenes de TEM. También se sintetizaron nanopartículas de Au con los macroelectrolitos y polielectrolitos **115-119** y nanopartículas de plata estabilizadas con los polielectrolitos **113** y **114** de acuerdo con los procedimientos reportados en la literatura [27,84].

#### 4.3. Resultados y discusión

##### 4.3.1. Caracterización de los polielectrolitos y macroelectrolitos

De la reacción del polímero **84** con los ácidos *o*- o *p*-arsanílicos se obtuvieron los nuevos polielectrolitos con grupos ácido arsónico. Los espectros de FT-IR de los polielectrolitos **106**

y **107** mostraron bandas de absorción en 1627 y 1617  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, atribuidas a la vibración  $\nu\text{C}=\text{N}$  del grupo imino. Además, ambos espectros mostraron una banda en 880  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la vibración  $\nu\text{As}-\text{O}$  del grupo ácido arsónico. La modificación de grupos aldehído a imina no fue completa en ambos polielectrolitos ya que la banda en 1690  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  del grupo aldehído no desaparece completamente. Esta banda, solo disminuye su intensidad de absorción. La obtención de polielectrolitos parcialmente modificados fue confirmada por RMN- $^1\text{H}$ . El espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Figura 52a) de **106** mostró señales en 8.27 y 9.8 ppm asignadas a los protones de los grupos imino y aldehído respectivamente. El porcentaje de modificación fue de 39% para **106** de acuerdo con los valores de área bajo la curva. El espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **107** no mostró la señal del protón de aldehído en 9.8 ppm por lo que se estima que el porcentaje de modificación es del 99% para este polielectrolito.



**Figura 52.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, D<sub>2</sub>O+KOH) de los polielectrolitos a) **106** y b) **107**.

Los macroelectrolitos **108** y **109** son derivados imínicos del compuesto **90** y la banda de absorción correspondiente a la vibración  $\nu_{C=N}$  fue observada en 1662 y 1665  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, dos bandas de absorción debidas al grupo ácido arsónico fueron observadas:  $\nu_{\text{asAs=O}}$  en 751  $\text{cm}^{-1}$ , observada en ambos espectros y  $\nu_{\text{As=O}}$  en 855 y 881  $\text{cm}^{-1}$

para **108** y **109**, respectivamente. También, las bandas características del anillo ciclotrifosfaceno debidas a la vibración  $\nu\text{P}=\text{N}$  fueron observadas en 1158, 1182, y 1210  $\text{cm}^{-1}$  en ambos espectros. El espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  del macroelectrolito **108** (Figura 53) mostró una señal ancha entre 8.49 y 8.1 ppm asignada a los protones imínicos. La ausencia de la señal en 9.95 ppm correspondiente al protón del grupo aldehído indica la obtención del macroelectrolito hexa-sustituido. Además, en el rango de 7.8-6 ppm se observaron señales anchas atribuidas a los protones aromáticos del macroelectrolito. Las señales observadas en el espectro de **109** están en concordancia con la estructura del macroelectrolito hexa-sustituido.

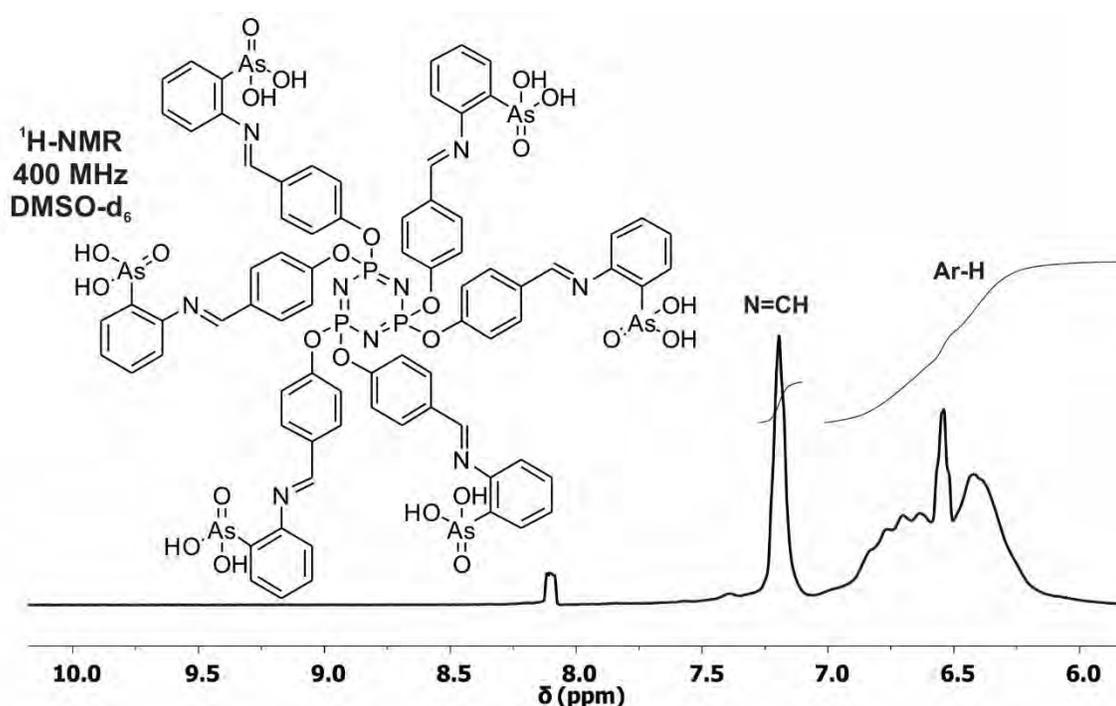
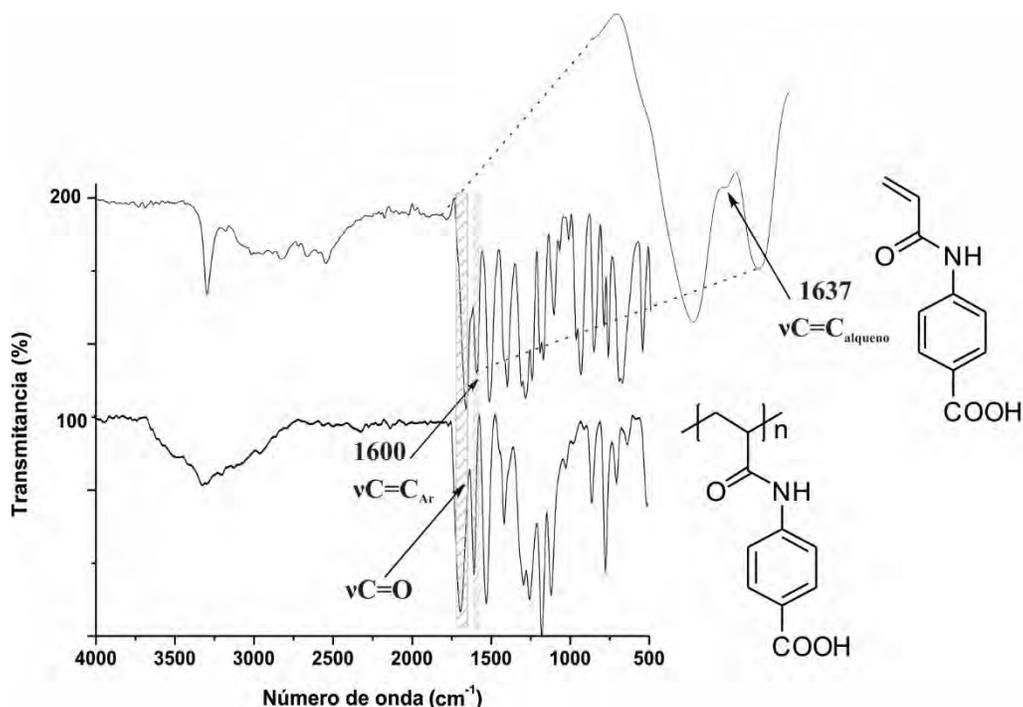


Figura 53. Espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  del macroelectrolito **108**.

De la reacción del ácido *p*-aminobenzoico (**110**) con el cloruro de acrililo se obtuvo el monómero ácido *p*-acrilamidobenzoico (**111**). En la Figura 54 se muestra el espectro de FT-IR del monómero **111** y del polímero **112**. Las principales evidencias de su obtención son las bandas de absorción observadas en 1667  $\text{cm}^{-1}$  asignada al modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  de grupo amido y la banda de absorción en 1633  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  del grupo alqueno. Además, el espectro muestra la banda de absorción de la vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  de grupo característica del grupo carboxilo en 1724  $\text{cm}^{-1}$  así como una banda de absorción en 1600  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático. La obtención del polielectrolito **112** fue

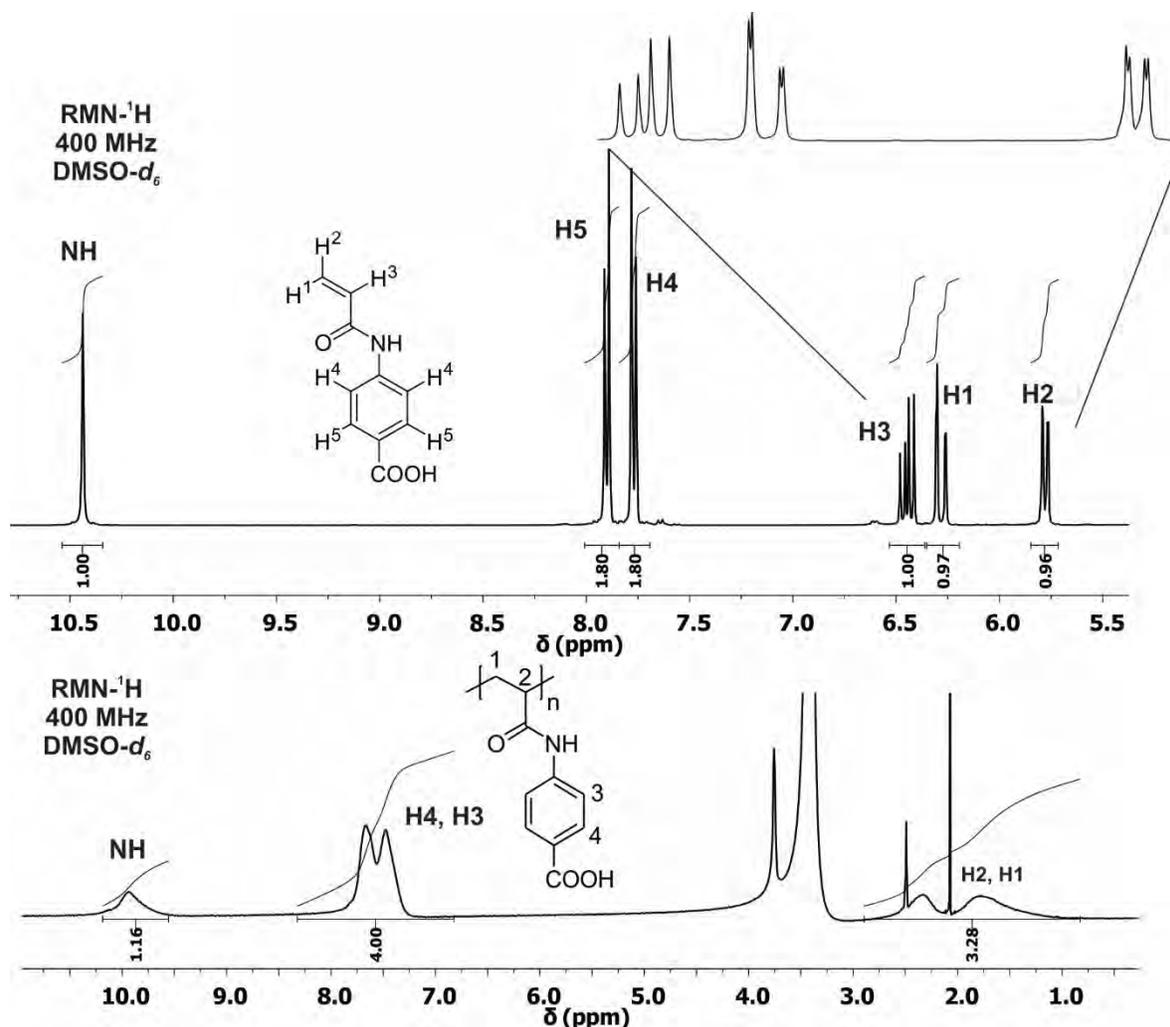
confirmada a través de la ausencia de la banda en  $1633\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  de alqueno. En el espectro de **112** se conservan las bandas de absorción de las vibraciones  $\nu\text{C}=\text{O}$  de amida y  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático ya que estos grupos permanecen en la unidad repetitiva del polímero.



**Figura 54.** Espectros de FT-IR del monómero **111** y del polímero **112**.

La principal evidencia de la obtención del monómero **111** en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  (véase la Figura 55) son las tres señales observadas en el rango de 6.5 a 7.7 ppm que corresponden vinílicos del monómero. La señal doble de dobles en 6.45 ppm fue asignada al protón alfa con respecto al grupo carbonilo (H3). De acuerdo con los valores de las constantes de acoplamiento, la señal en 6.28 ppm fue atribuida al protón vinílico en posición *trans* ( $J = 16.9, 1.8\text{ Hz}$ ) con respecto a H3. La señal en 5.77 ppm fue asignada al protón vinílico en posición *cis* ( $J = 10.0, 1.8\text{ Hz}$ ) con respecto a H3. Además, en el espectro se observa una señal en 10.44 ppm atribuida al protón unido a nitrógeno del grupo amida. Finalmente, las señales observadas en 7.91 y 7.79 ppm fueron asignadas a los protones aromáticos del monómero. La espectroscopía de RMN- $^1\text{H}$  también dio evidencia de la obtención del polielectrolito **112** y el espectro correspondiente se muestra en la Figura 55. La principal evidencia de la obtención de **112** es la ausencia de las señales debidas a los protones vinílicos

del monómero **111**. Además, el espectro del polielectrolito **112** muestra dos señales amplias en el rango de 3 a 1.8 ppm debidas a los protones alquílicos de la cadena polimérica formada durante la reacción de polimerización. En el espectro se conservan las señales debidas a los protones aromáticos y al protón amídico (NH). Los cuales se conservan dentro de la unidad constitucional repetitiva del polielectrolito. Estas señales son observadas en el rango de 8.12 a 7.22 ppm y 10.31 a 9.58 ppm respectivamente.



**Figura 55.** Espectros de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  del monómero **111** y del polímero **112**.

Finalmente, los polielectrolitos con grupos ácido arsónico **113** y **114** sintetizados por modificación química de **112**, fueron caracterizados por  $\text{RMN-}^1\text{H}$ . Ambos espectros mostraron señales anchas en el rango de 6.5 a 8 ppm debidas a los diferentes tipos de protones aromáticos (véase la Figura 56). La principal evidencia de la obtención de los

derivados modificados químicamente fue el incremento en el número de señales debidas a protones aromáticos. El espectro de **113** muestra mayor número de señales que el de **114** debido a la sustitución *orto* del anillo aromático introducido en la modificación química.

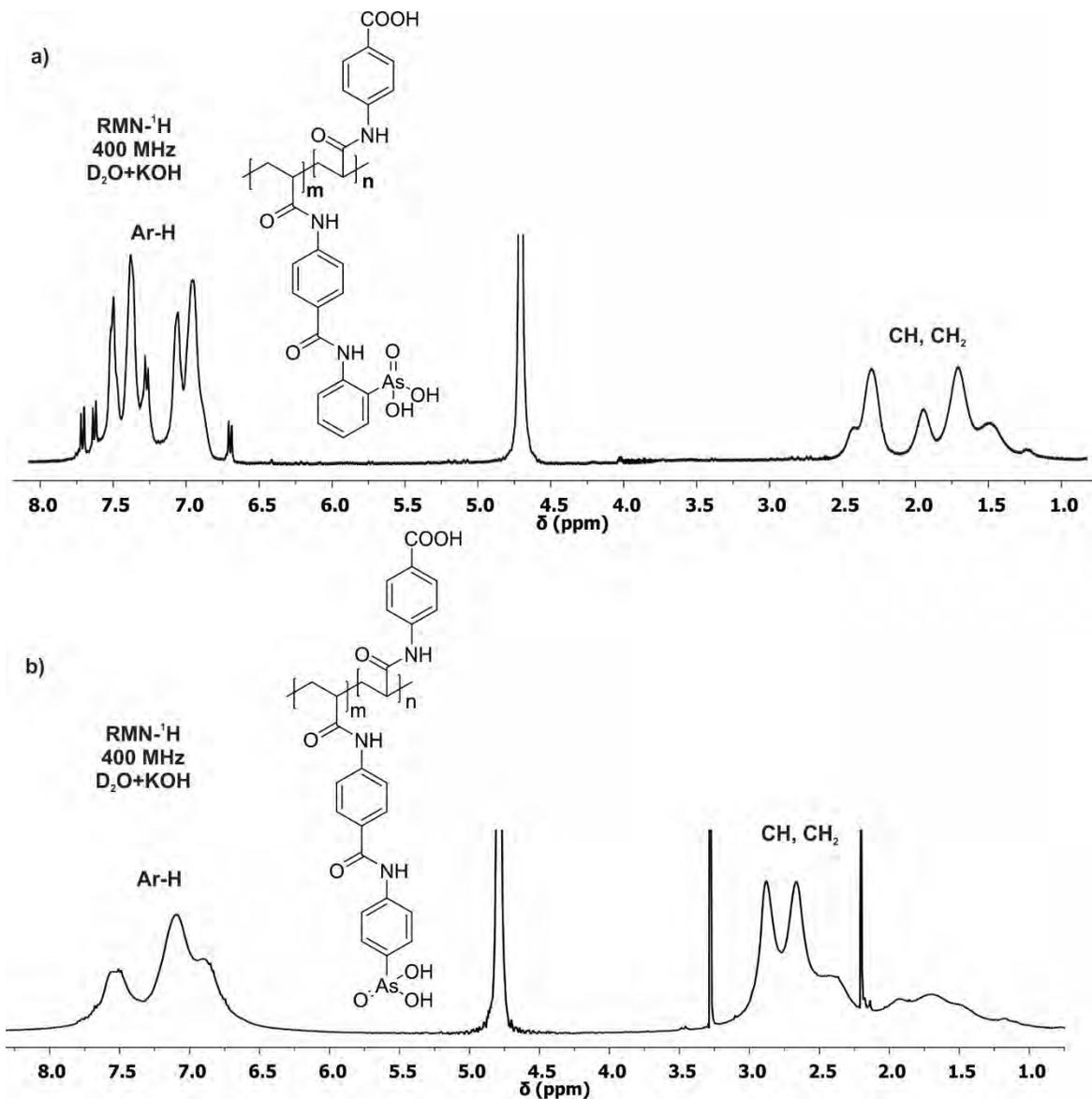


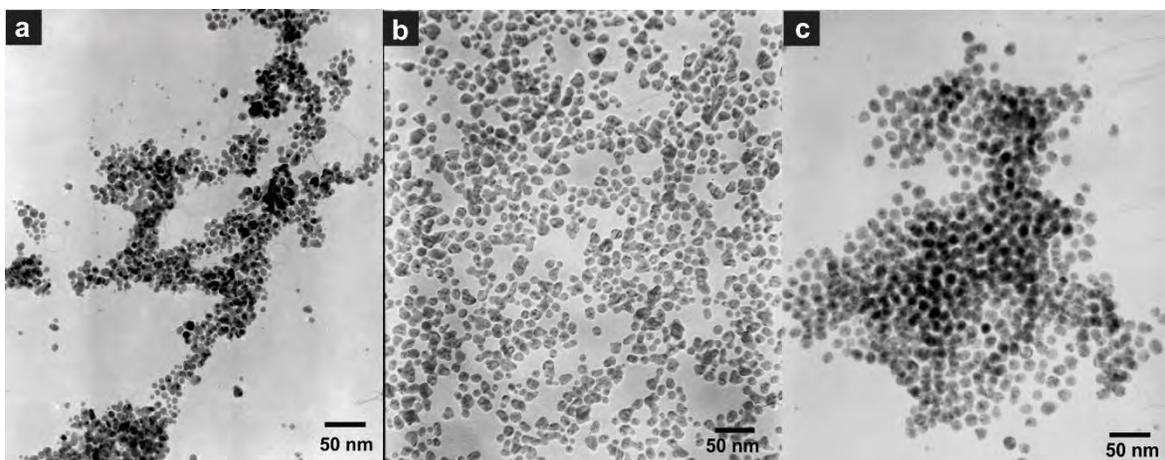
Figura 56. Espectros de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  de los polielectrolitos **113** y **114**.

#### 4.3.2. Estabilización de nanopartículas de Au

Una de las ventajas del método coloidal es que la forma y el tamaño de las nanoestructuras puede ser controlado cuando algunas variables como el agente estabilizante, la concentración y el disolvente son modificados. Los polielectrolitos **106** y **107** son polielectrolitos reactivos

capaces de reducir iones  $\text{Au}^{3+}$  debido a la presencia de grupos funcionales ácido arsónico e imino. Además, estos grupos funcionales pueden controlar el crecimiento de nanopartículas de Au y estabilizarlas en soluciones coloidales. De la misma manera, los macroelectrolitos **108** y **109** son especies reactivas útiles en la síntesis de nanopartículas de Au. Debido a la posición del grupo ácido arsónico con respecto al grupo imino en los polielectrolitos y macroelectrolitos, diferentes nanoestructuras de tamaños y formas diversos pueden ser obtenidas. Así, nanopartículas cuasi-esféricas fueron obtenidas cuando la síntesis fue realizada con **106**, **107** y **109**. En cambio, nanoestructuras anisotrópicas y nano-ensambles esféricos fueron obtenidos con **108**.

Después de mezclar las soluciones de **106** y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , se observó un cambio de color de amarillo a rojo en la solución. El espectro de UV-Vis de la solución inmediatamente mostró una banda de absorción en 528 nm atribuida a la banda de resonancia del plasmón superficial de nanopartículas de Au, mostrando que la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  ocurre de forma instantánea. Después, la intensidad de la banda de RPS incrementó progresivamente su intensidad debido al incremento de la concentración de nanopartículas de Au en la solución coloidal. A las 912 h, la intensidad máxima de la banda fue observada y las nanopartículas permanecieron estables por varios meses. La Figura 57a muestra la imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con **106**. La imagen reveló la obtención de nanopartículas cuasi-esféricas con tamaño promedio de 6 nm. Los iones  $\text{Au}^{3+}$  fueron reducidos por **106** posiblemente a través de la oxidación de los grupos imino para formar grupos amido. Estos cambios químicos no son fáciles de detectar por alguna técnica espectroscópica debido a la baja concentración del polielectrolito en la solución coloidal.



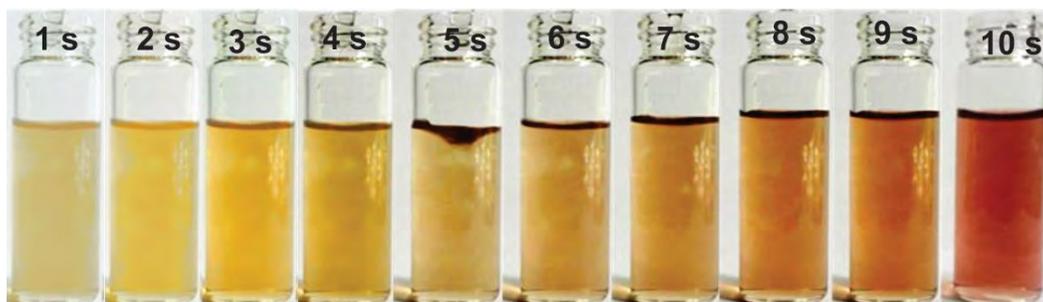
**Figura 57.** Nanopartículas de Au estabilizadas con: a) **106** a 912 h, b) **107** a 720 h y c) **109** a 696 h.

Cuando la síntesis de nanopartículas de Au fue realizada con **107**, la solución inicialmente mostró color verde y durante los primeros minutos de reacción cambió a gris oscuro. Después de 4 minutos de reacción, la banda de RPS de nanopartículas de Au fue observada en 524 nm y 45 horas después, la intensidad máxima de la banda fue observada en 547 nm. Este desplazamiento de la banda de RPS fue atribuido al incremento en el tamaño promedio de las nanopartículas de Au. De acuerdo con los espectros de UV-Vis de la solución, las nanopartículas de Au permanecieron estables por varios meses. La Figura 57b muestra una imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con **108**. La imagen muestra nanopartículas de Au con forma irregular y tamaño promedio de 12 nm.

El proceso de reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  utilizando el macroelectrolito **109** ocurrió de forma lenta. Después de 3 días de reacción, la banda de RPS de nanopartículas de Au fue observada en 532 nm. La intensidad máxima de la banda de RPS fue observada después de 29 días y después no se observaron cambios significativos. Las nanopartículas permanecieron estables por varios meses, inhibiendo la formación de agregados y la coalescencia de las nanopartículas de Au. Las imágenes de TEM revelaron la obtención de nanopartículas de Au cuasi-esféricas con tamaño promedio de 16 nm (Figura 57c).

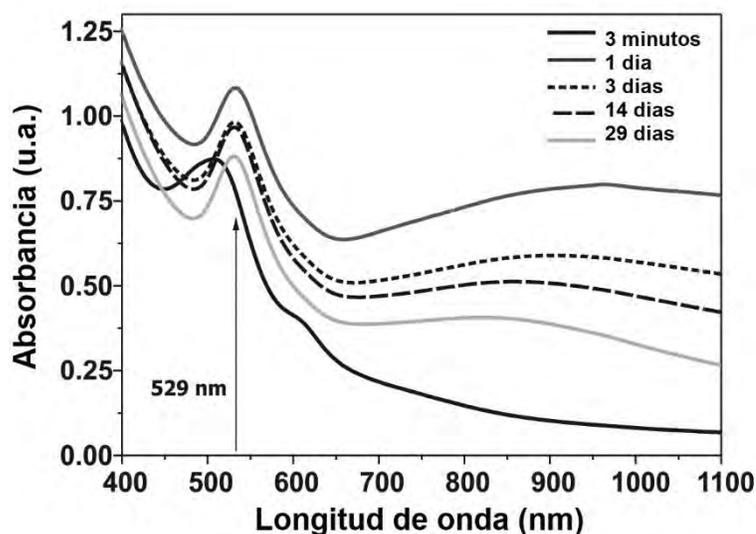
La síntesis y estabilización de nanoestructuras de Au con el macroelectrolito **108** fue realizada usando agua o DMF como disolventes. Se observó que la naturaleza del disolvente empleado tiene un efecto importante sobre la forma de nanoestructuras de Au. Como resultado, nanoestructuras anisotrópicas y nano-ensambles esféricos fueron obtenidos.

Cuando **108** reaccionó con  $\text{HAuCl}_4$  en solución acuosa, la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  ocurrió instantáneamente. Después de 10 s de reacción, el color de la solución cambió de amarillo a rojo (Figura 58). Esto puede ocurrir debido a que el macroelectrolito se disocia completamente en agua debido a la presencia de contraiones  $\text{Na}^+$ .



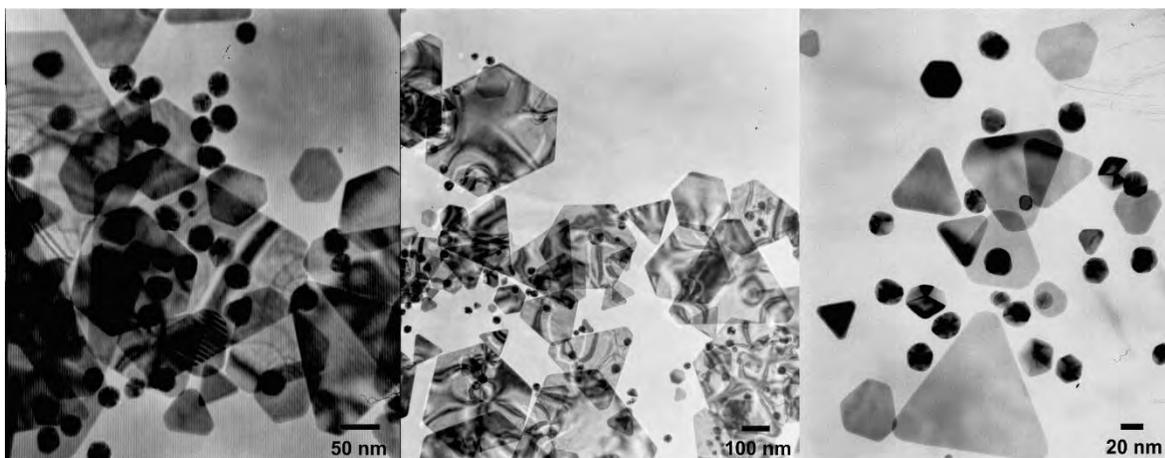
**Figura 58.** Evolución de la solución de **108** y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durante los primeros 10 s de reacción.

El espectro de UV-Vis de la solución obtenido después de 3 minutos de reacción reveló la presencia de dos bandas de RPS en 507 y 605 nm (Figura 59). Después de 24 h, las bandas de absorción en el espectro fueron observadas en 529 y 940 nm, respectivamente. La presencia de dos bandas de RPS en el espectro de UV-Vis fue atribuida a la formación de nanoestructuras anisotrópicas de Au.

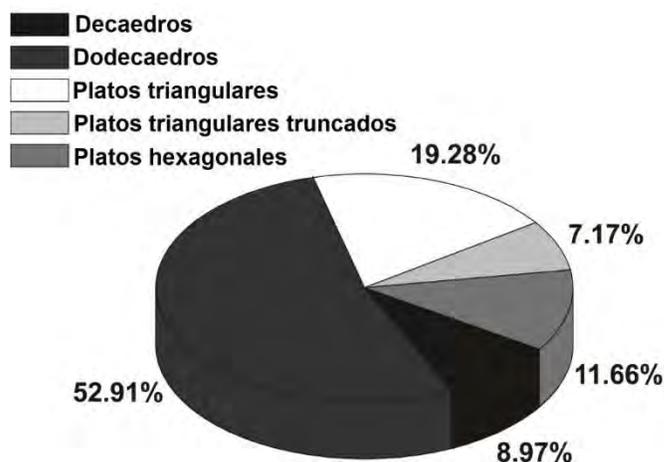


**Figura 59.** Evolución temporal del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con **108** en medio acuoso.

Las imágenes de TEM revelaron la obtención de nanopartículas de Au con forma de decaedro y dodecaedro con tamaño entre 25 y 50 nm (Figura 60). Adicionalmente, se observaron nanoplatos hexagonales y triangulares de diferentes tamaños. El contraste observado en las imágenes de TEM sugiere que los nanoplatos tienen un espesor muy delgado en escala nanométrica. De acuerdo con el gráfico de distribución de forma de nanoestructuras anisotrópicas, los dodecaedros son las nanoestructuras más abundantes (Figura 61). Sin embargo, los nanoplatos representan casi el 40 % de la población total y contribuyen significativamente al espectro de UV-Vis. Por lo tanto, las bandas de absorción en el espectro de UV-Vis en 529 y 940 nm fueron asignadas a la RPS dipolar y cuadrupolar de los nanoplatos respectivamente. La generación de nanoestructuras altamente anisotrópicas fue atribuida a la presencia de grupos ácido arsónico en posición *orto* con respecto al grupo imino en el macroelectrolito **108** y también al alto grado de sustitución de **108** y su alta solubilidad causada por la completa disociación en el medio acuoso. La reducción rápida de iones  $\text{Au}^{3+}$  genera núcleos que crecen en la proximidad de los grupos amino y ácido arsónico donde existe impedimento estérico. Por consecuencia, **108** se adsorbe selectivamente en la superficie de los núcleos para obtener semillas activadas para el crecimiento preferencial. Estas semillas crecen preferentemente en ciertas direcciones cristalográficas formando nanoestructuras anisotrópicas.

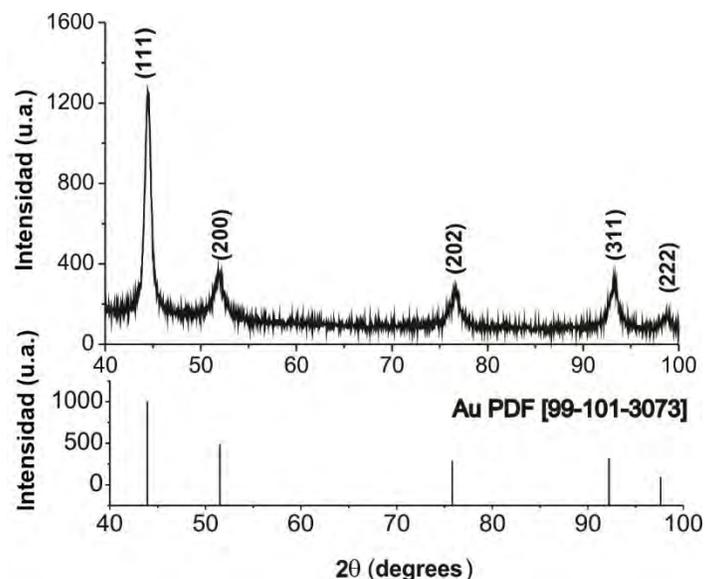


**Figura 60.** Nanoestructuras de Au estabilizadas con **108** en medio acuoso a las 24 h de reacción.



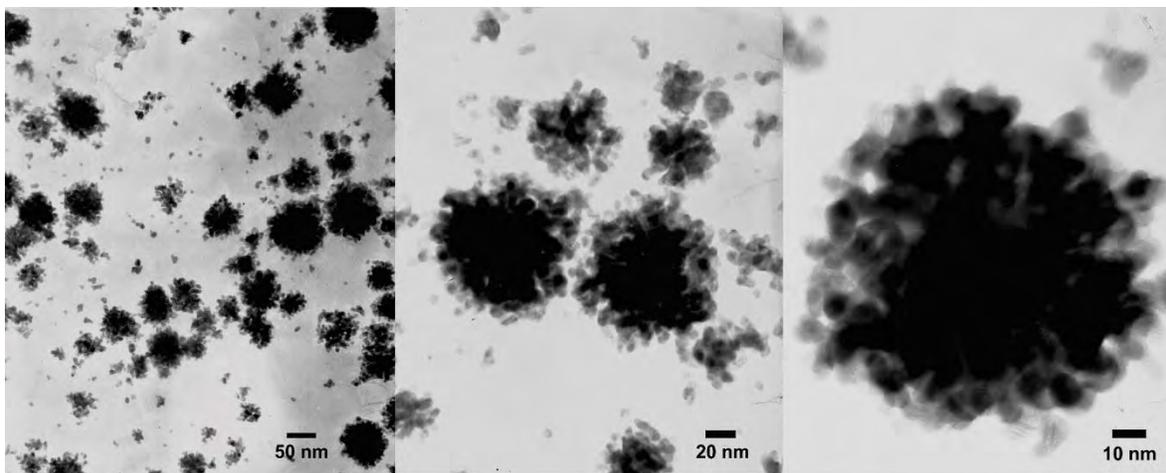
**Figura 61.** Distribución de formas de nanoestructuras anisotrópicas estabilizadas con **108**.

Lo anterior puede ser demostrado mediante los resultados de difracción de XRD. En el patrón de XRD de las nanoestructuras obtenidas con el macroelectrolito **108** (Figura 62) se observa claramente una intensidad elevada en el pico correspondiente a la difracción de los planos (111). Mientras que los picos correspondientes a los otros planos cristalinos son débiles indicando que las nanoestructuras tienen facetas {111} orientadas preferentemente en forma paralela a la superficie del sustrato. Este resultado indica que los grupos ácido arsónico e imino están adsorbidos selectivamente en los planos (111) de las nanoestructuras de Au, favoreciendo la formación de platos triangulares y hexagonales con planos basales {111}. Por lo tanto, la evolución de la forma puede ser determinada por la diferencia de las velocidades de crecimiento entre varios planos cristalinos debido a que el macroelectrolito se adsorbe en diferentes superficies de las nanopartículas de Au. La generación de nanoestructuras anisotrópicas no fue observada con **106**. A pesar de que este polielectrolito contiene grupos ácido arsónico en posición *orto*, el porcentaje de modificación de grupos aldehído es bajo (39%) y es insuficiente para favorecer el crecimiento anisotrópico.



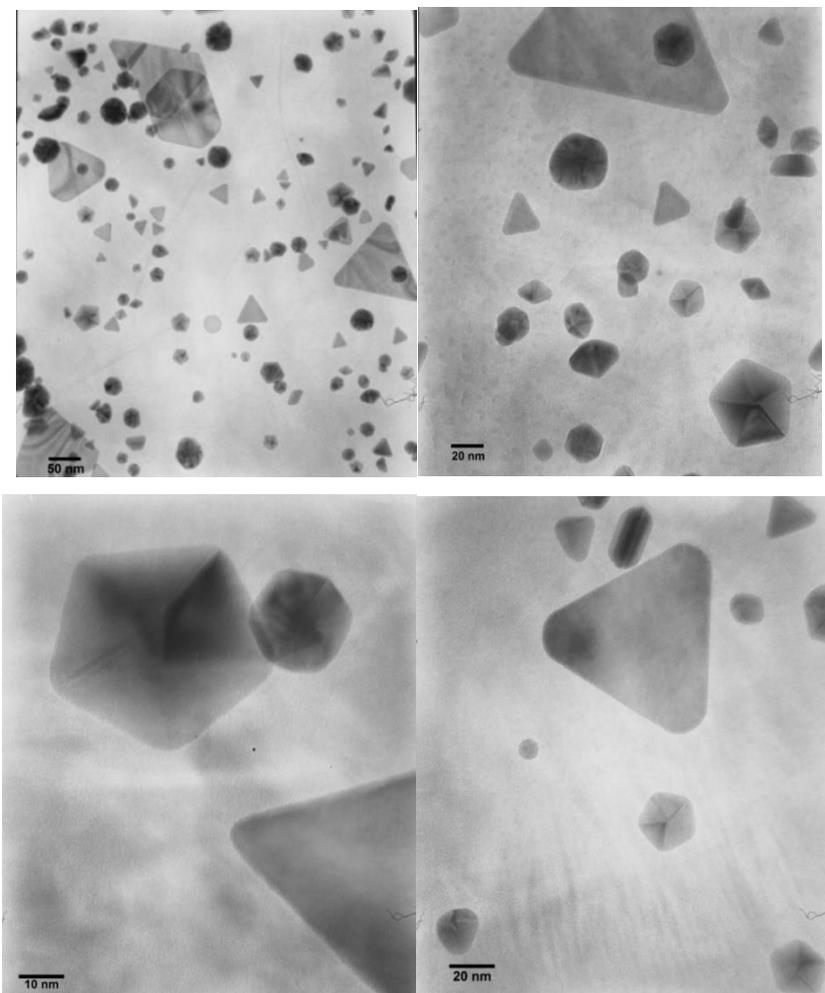
**Figura 62.** Patrón de DRX de nanopartículas de Au sintetizadas con el macroelectrolito **108** a las 24 h de reacción.

Cuando la síntesis de nanopartículas de Au con el macroelectrolito **108** fue realizada en DMF, la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  ocurrió lentamente debido a la baja solubilidad y poca disociación del macroelectrolito en este disolvente. La banda de RPS correspondiente a las nanopartículas de Au fue observada después de 72 h en 590 nm y su máxima intensidad fue observada después de 7 días de reacción. Entonces, la intensidad disminuyó progresivamente hasta desaparecer a los 46 días de reacción. Las imágenes de TEM revelaron la generación de aglomerados esféricos con porosidad con tamaño aproximado de 60 nm, los cuales están formados por nanopartículas individuales de dimensiones menores. (Figura 63). La reducción lenta condujo a la adsorción uniforme de los grupos imino y ácido arsónico en la superficie de los núcleos en crecimiento y promueve el crecimiento isotrópico. Cuando la síntesis de nanoestructuras fue realizada en DMF, el macroelectrolito **108** puede estar parcialmente disociado. Por consecuencia, los efectos de estabilización electrostática son menos importantes sobre las nanoestructuras y son menos estables en la solución coloidal conduciendo a la aglomeración y coalescencia.

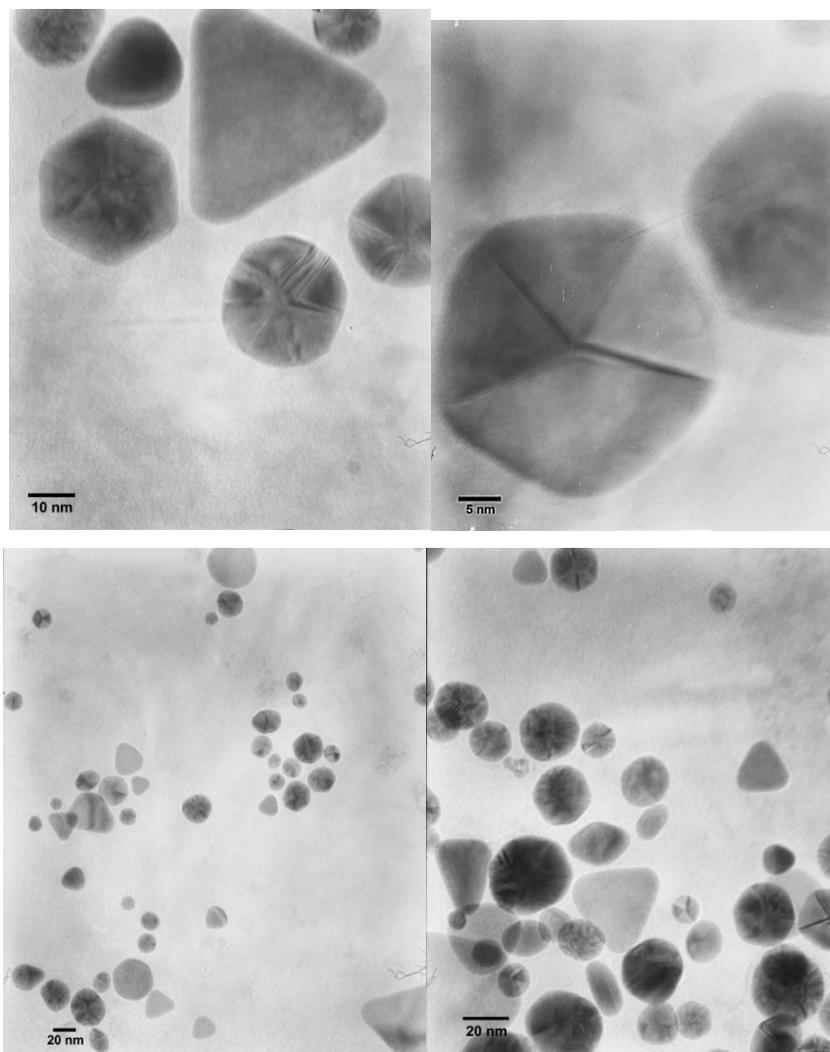


**Figura 63.** Nanoestructuras de Au estabilizadas con **108** a las 170 h de reacción en DMF.

Con el objetivo de demostrar que la anisotropía de las nanoestructuras de Au es consecuencia de la posición del grupo ionógeno, se sintetizaron nanopartículas estabilizadas con los macroelectrolitos **115**, **116** y **117**. Las Figuras 64 y 65 muestran las imágenes de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con los macroelectrolitos **115** y **116** respectivamente. Ambos macroelectrolitos contienen grupos ácido sulfónico en posición *orto* y condujeron a la obtención de nanopartículas anisotrópicas como prismas triangulares, hexagonales, decaedros y dodecaedros.

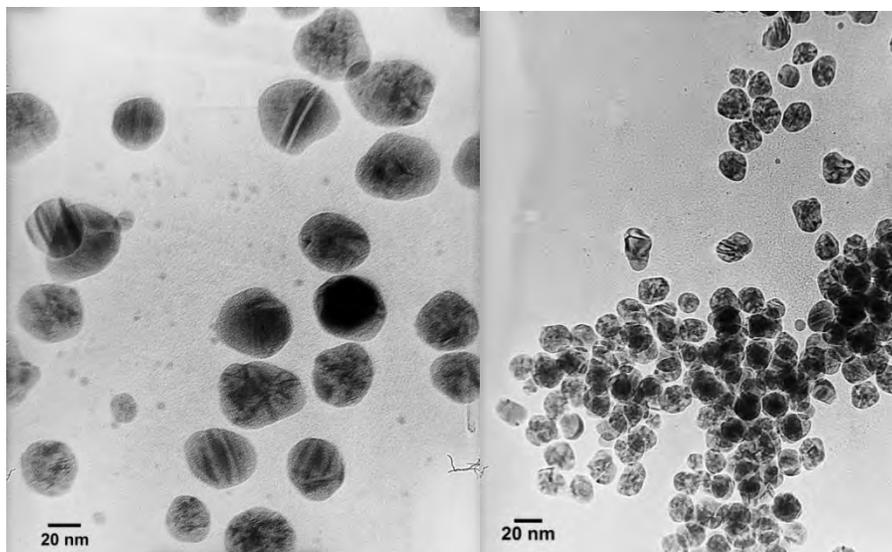


**Figura 64.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito  
**115.**



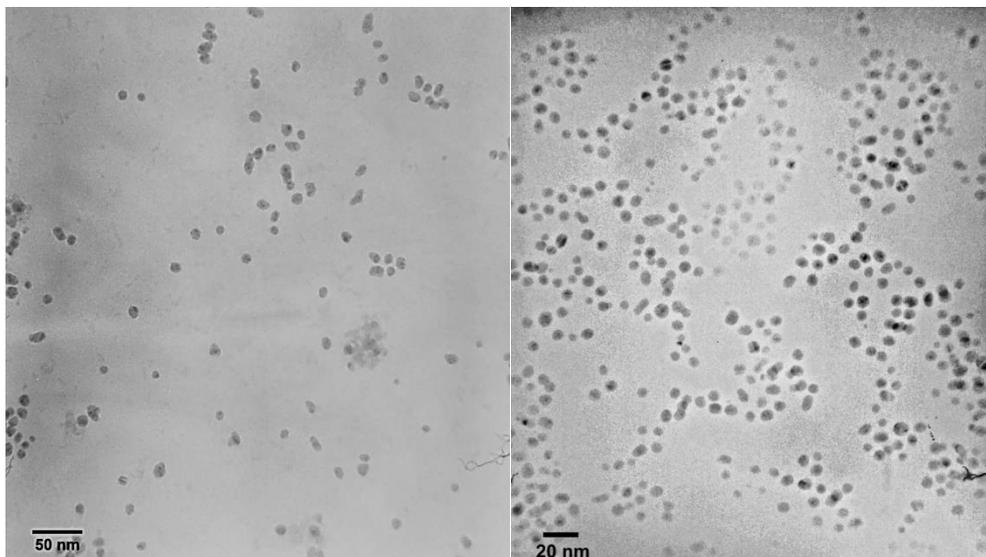
**Figura 65.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito **116**.

Las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito **117** revelaron la obtención de nanopartículas de Au cuasi-esféricas (Figura 66). Estos resultados confirman que los grupos ionógenos en posición *orto* favorecen la obtención de nanopartículas anisotrópicas de Au y los grupos en posición *para* favorecen las nanoestructuras cuasi-esféricas.



**Figura 66.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el macroelectrolito **117**.

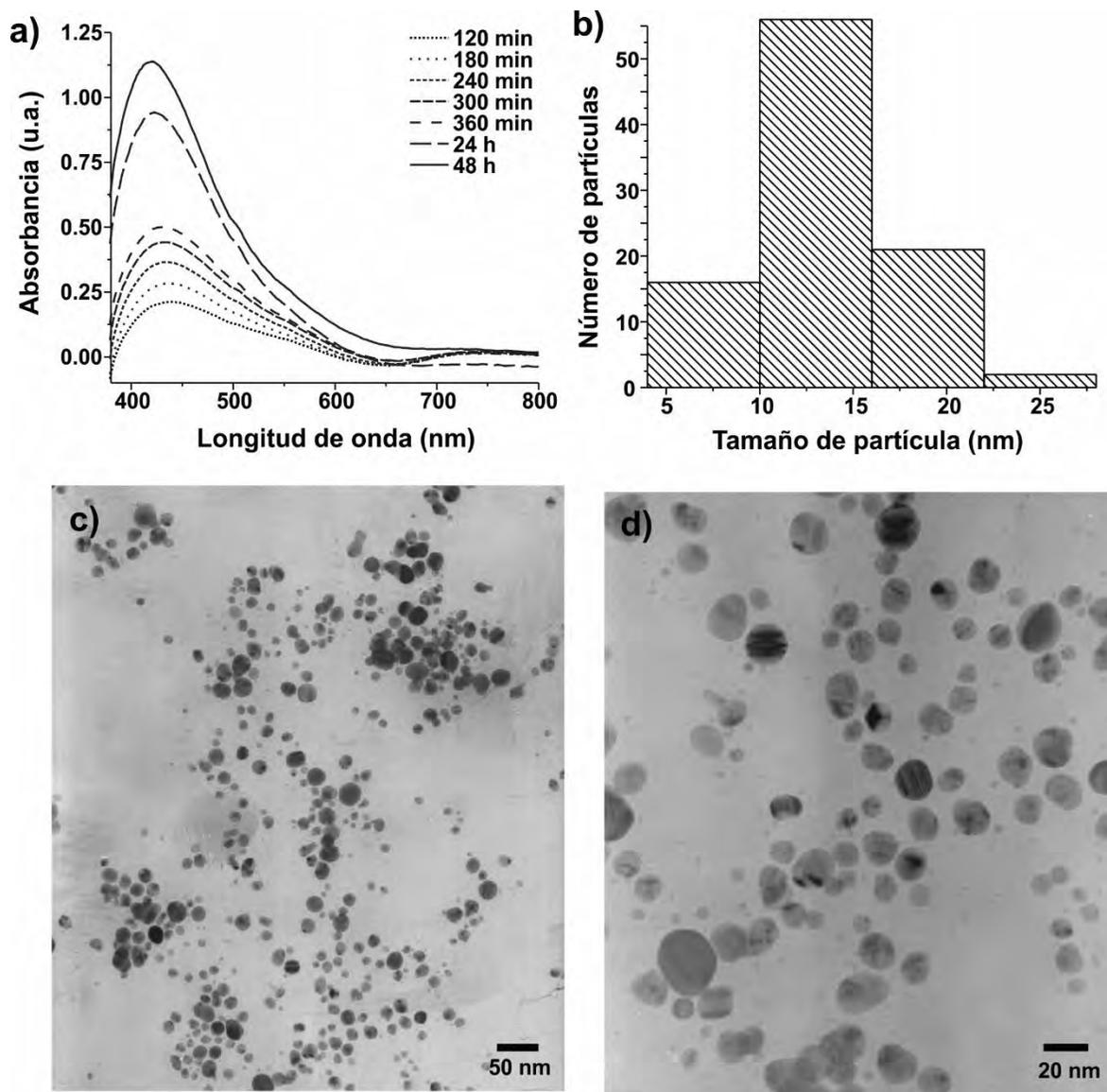
Finalmente, las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos **118** y **119** mostraron la obtención de nanopartículas cuasi-esféricas con ambos polielectrolitos (Figura 67). La posición del grupo ionógeno no tuvo un efecto significativo sobre la forma de las nanopartículas debido al bajo porcentaje de modificación obtenido en estos polielectrolitos. Por lo tanto, se favoreció el crecimiento isotrópico en las nanopartículas estabilizadas con ambos polielectrolitos.



**Figura 67.** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con los polielectrolitos **118** (izquierda) y **119** (derecha).

#### **4.3.3. Estabilización de nanopartículas de Ag**

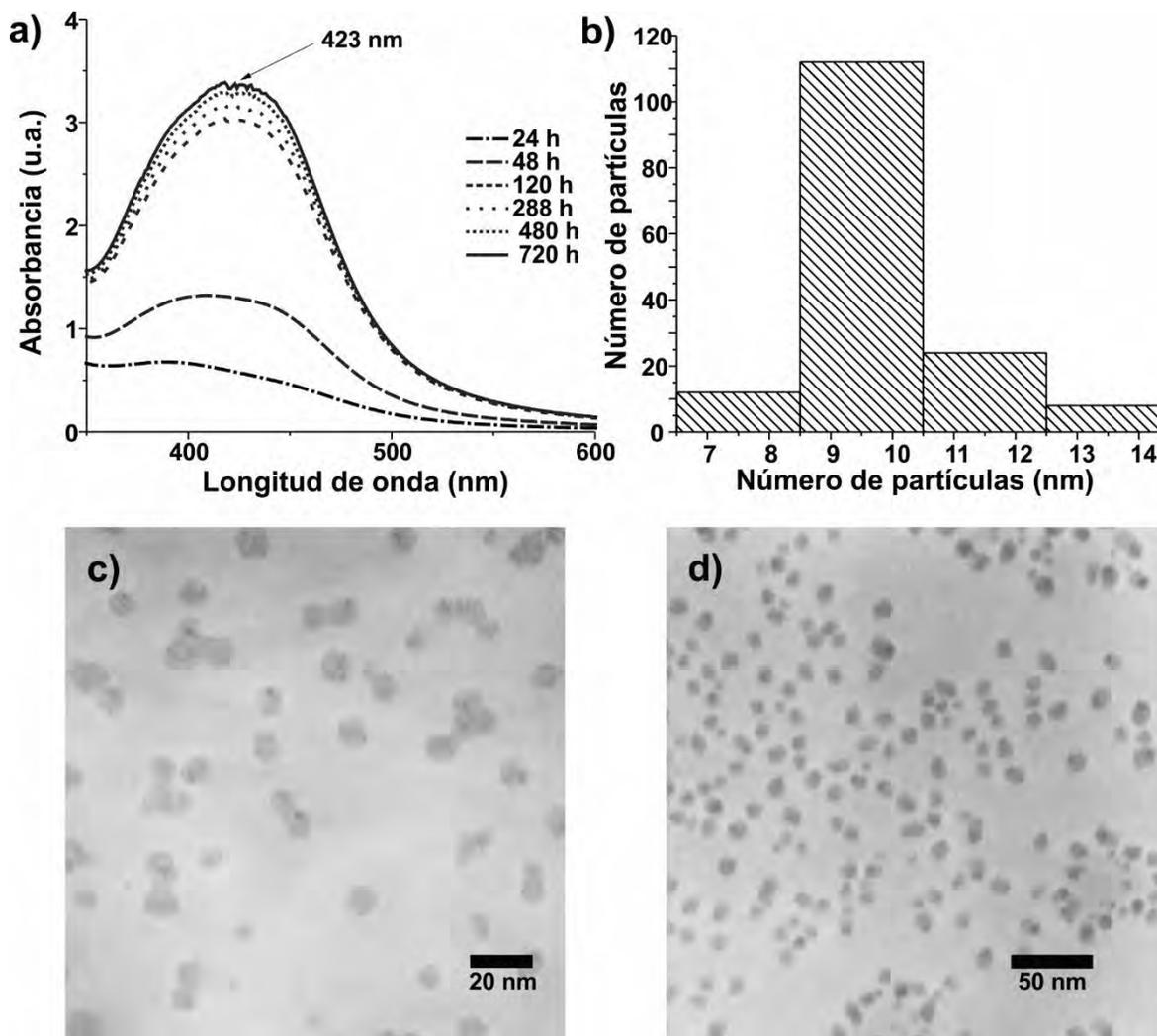
Los polielectrolitos **106** y **107** también fueron utilizados como agentes reductores de iones  $\text{Ag}^+$  y como agentes estabilizadores de nanopartículas de Ag. La Figura 68 muestra los espectros de UV-Vis de las nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **106**. La banda de RPS fue observada después de 120 minutos de reacción en 419 nm. La intensidad máxima de la banda fue observada a las 48 h de reacción y después permaneció constante indicando que las nanopartículas permanecen estables por varios meses. La caracterización por TEM reveló la obtención de nanopartículas cuasi-esféricas con diámetro entre 6 y 26 nm y un diámetro promedio de 12 nm.



**Figura 68.** (a) Espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **106**; (b) histograma de distribución de tamaño; (c) y (d) imágenes de TEM de las nanopartículas a las 1200 h.

Finalmente, los iones  $\text{Ag}^+$  fueron reducidos lentamente con el polielectrolito **107** y la banda de RPS fue observada después de 8 h de reacción en 390 nm. Posteriormente, se desplazó a 423 nm después de 120 h de reacción como consecuencia del incremento en el tamaño promedio de las nanopartículas. A las 288 h de reacción lavanda de RPS alcanzó su máxima intensidad y después no se observaron cambios. La Figura 69 muestra las imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **107**. Las imágenes revelan

nanopartículas cuasi esféricas con tamaño entre 7 y 13 nm y tamaño promedio de 9 nm. El polielectrolito **107** contiene un porcentaje elevado de grupos ácido arsónico e imino y por lo tanto los efectos de la estabilización electrostática y estérica son más significativos durante la formación y estabilización de las nanopartículas. Sin embargo, la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  es más lenta que con el polielectrolito 110 que contiene los grupos ácido arsónico en posición orto. De lo anterior, se observa nuevamente que los polielectrolitos con grupos ácido arsónico en posición *orto* son mejores agentes reductores que aquellos que lo contienen en posición *para*.

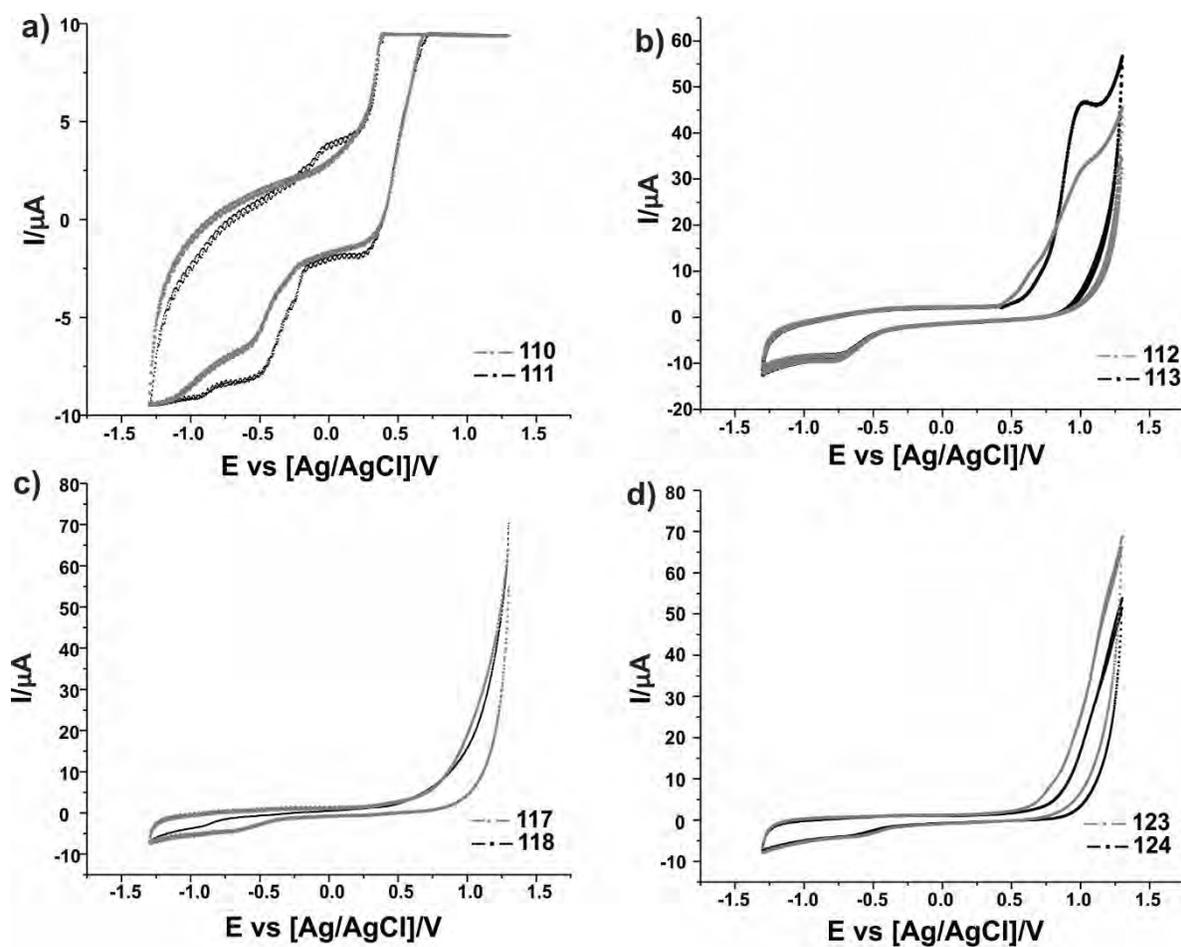


**Figura 69.** (a) Espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas con el polielectrolito **107**; (b) histograma de distribución de tamaño; (c) y (d) imágenes de TEM de las nanopartículas a las 800 h.

#### 4.3.4. Caracterización voltamperométrica

Durante la síntesis coloidal de nanopartículas metálicas se ha observado que la reducción de los iones  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  ocurre más rápido con los polielectrolitos *orto* sustituidos que con los *para* sustituidos. La reducción con los polielectrolitos *orto* sustituidos ocurre desde los primeros segundos de reacción mientras que en los *para* sustituidos se requieren tiempos de reacción superiores a una hora para iniciar la reducción. Este comportamiento también ha sido observado en macroelectrolitos *orto* y *para* sustituidos con grupos ácido arsónico. Para determinar de forma precisa cuál de los polielectrolitos con grupos ácido arsónico es el mejor agente reductor se realizó la caracterización voltamperométrica de los polielectrolitos **106**, **107**, **113**, **114**, **120** y **121** y de los macroelectrolitos **108** y **109**. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la Figura 70 y los potenciales de oxidación se muestran en la Tabla 3.

Los resultados muestran que los polielectrolitos con grupos ácido arsonico en posición *orto* se oxidan a valores de potencial menores que los isómeros *para* sustituidos. De este modo se demuestra que los polielectrolitos con grupos ionógenos en posición *orto* son mejores agentes reductores de iones metálicos. Además de la posición del grupo ionógeno, el grupo funcional unido al grupo arsanílico también tiene efecto sobre las propiedades redox del polielectrolito. Los polielectrolitos **113**, **114**, **120** y **121** con grupos amido unidos al anillo aromático se oxidan a valores de potencial mayores que los valores obtenidos para los macroelectrolitos **109** y **108** y, los polielectrolitos **106** y **107** sustituidos con grupos imino. Los resultados también muestran que el número de grupos funcionales oxidables en la unidad repetitiva del polielectrolito también modifica las propiedades redox. Los polielectrolitos **113** y **114** contienen dos grupos amido en la unidad repetitiva, mientras que los polielectrolitos **120** y **121** contienen sólo un grupo amida. Los polielectrolitos **113** y **114** se oxidan a valores de potencial inferiores a los observados en los polielectrolitos **120** y **121** haciendo de ellos mejores agentes reductores. En resumen, los potenciales de oxidación de los polielectrolitos con grupos ácido arsónico decrecen en el orden **121** > **120** > **114** > **113** > **109** > **108** > **107** > **106** mostrando que los mejores agentes reductores los polielectrolitos con grupos imino.



**Figura 70.** Voltamperogramas de los polielectrolitos con grupos ácido arsónico, barrido anódico a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en KCl 0.1 M.

**Tabla 3.** Potenciales de oxidación de polielectrolitos con grupos ácido arsónico.

<b>Polielectrolito</b>	<b><math>E_{ox}</math> (V)</b>
<b>106</b>	-0.35
<b>107</b>	-0.23
<b>108</b>	0.25
<b>109</b>	0.30
<b>113</b>	0.31
<b>114</b>	0.45
<b>120</b>	0.56
<b>121</b>	0.65

#### 4.4. Conclusiones

Los polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos aniónicos son útiles como agentes reductores de iones  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  durante la síntesis de nanopartículas de Au. Los agentes reductores más fuertes son **106** y **108**, los cuales tienen los grupos ácido arsónico en posición *orto*. Los polielectrolitos con grupos ionógenos en posición *para* promueven la formación de nanopartículas cuasi-esféricas de Au con tamaño controlado en soluciones acuosas. El macroelectrolito **108** conduce a la formación de nanoestructuras altamente anisotrópicas debido al alto grado de sustitución con grupos ácido arsónico en posición *orto* y a la disociación completa del macroelectrolito en agua. La nucleación y las primeras etapas de crecimiento ocurren rápidamente en la cercanía de los grupos ácido arsónico e imino. Estos grupos se adsorben selectivamente en la superficie del plano (111) de las nanopartículas de Au, favoreciendo la formación de nanoplatos hexagonales y triangulares con planos basales {111}. En general, se demostró que los macroelectrolitos sustituidos con grupos aniónicos en posición *orto* conducen a la obtención de nanopartículas anisotrópicas. Este efecto no fue observado en los polielectrolitos sustituidos con grupos aniónicos en posición *orto* debido a su bajo porcentaje de modificación química. En resumen, es posible controlar la forma de las nanopartículas coloidales modificando la posición de los grupos ionógenos de los polielectrolitos y macroelectrolitos; obteniendo de forma selectiva nanopartículas cuasi-esféricas o anisotrópicas.

# **CAPÍTULO 5**

**Remoción de colorantes textiles  
usando polielectrolitos con grupos  
tetrazol**

## 5.1. Antecedentes

Los colorantes contenidos en aguas residuales de la industria textil son un problema ambiental grave, estos disminuyen la calidad del agua al producir una elevada coloración y generar efectos tóxicos sobre la flora y la fauna. Aunque diferentes estrategias han sido aplicadas en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, la adsorción constituye uno de los procesos más eficientes para la remoción de colorantes. Este método resulta fácil de implementar operacionalmente y resulta accesible desde el punto de vista económico. Aunque existe una amplia variedad de materiales adsorbentes para este propósito, aún resulta interesante desarrollar nuevos adsorbentes con el objetivo de obtener una combinación óptima de propiedades como capacidad de adsorción elevada, bajo costo, reusabilidad, etc.

Recientemente nuestro grupo de trabajo reportó el uso de polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico para la adsorción de colorantes textiles catiónicos. Los resultados mostraron que estos polielectrolitos y macroelectrolitos poseen elevada capacidad de adsorción y que también pueden ser empleados como floculantes de colorantes textiles presentes en agua residual [11]. Los polielectrolitos pueden adsorber colorantes textiles debido a su capacidad de intercambio iónico y los colorantes son atraídos electrostáticamente a la superficie del polielectrolito. Además de los grupos ácido sulfónico, existen otros grupos funcionales que pueden ser incluidos en polímeros para obtener polielectrolitos con propiedades adsorbentes. Típicamente, los ácidos carboxílicos y las aminas cuaternarias son grupos funcionales presentes en resinas de intercambio iónico y materiales adsorbentes.

Por otro lado, existen reportes sobre heterociclos nitrogenados capaces de interactuar con iones metálicos formando compuestos de coordinación. La inclusión de heterociclos con propiedades ácidas o básicas como grupos colgantes en materiales poliméricos da como resultado polielectrolitos con diversas aplicaciones [123, 124]. Por ejemplo los polímeros que contienen grupos tetrazol han sido aplicados en membranas de conducción protónica, síntesis de nanomateriales y en la recuperación y concentración de iones metálicos [125-133]. Martins *et. al* reportó la recuperación de Cu(II) usando un polielectrolito con grupos tetrazol, el cual fue obtenido mediante modificación química de fibras de un polímero de desecho industrial [134]. Los polímeros con grupos tetrazol también han sido aplicados en la

remoción de otros iones metálicos como Cd(II), Ni(II) y Zn(II) y en la obtención de polímeros hidrofílicos y superabsorbentes [135-140]. Sin embargo, la adsorción de colorantes textiles utilizando polielectrolitos con grupos tetrazol no ha sido reportada. El grupo tetrazol posee carácter ácido y es empleado comúnmente en la química farmacéutica como isómero de ácidos carboxílicos y puede participar en procesos de intercambio iónico [135]. Por lo anterior, en este trabajo se reporta la adsorción de colorantes textiles presentes en soluciones acuosas y aguas residuales usando polielectrolitos con grupos tetrazol.

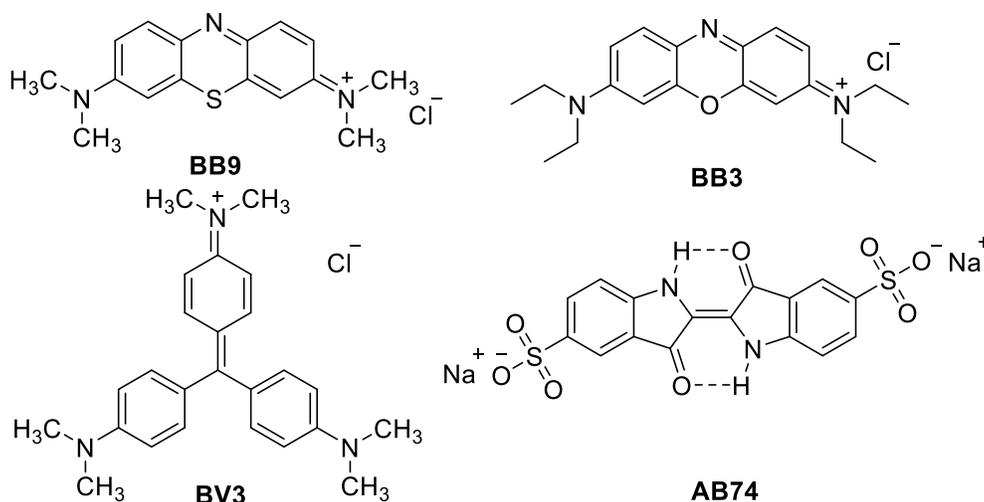
## 5.2. Metodología experimental

### 5.2.1. Materiales adsorbentes

Los polielectrolitos **80** y **83** cuya síntesis se reportó en el capítulo 2 fueron empleados como materiales adsorbentes. Los materiales fueron triturados y tamizados para obtener partículas con un tamaño de 74-250  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.2. Colorantes

La adsorción de colorantes en soluciones acuosas fue estudiada con cuatro colorantes textiles. Los colorantes seleccionados fueron azul de metileno (Basic Blue 9, **BB9**), cristal violeta (Basic Violet 3, **BV3**), azul astrazon (Basic Blue 3, **BB3**) e índigo carmín (Azul Ácido 74, **AB74**). Los colorantes **BB9**, **BV3** y **BB3** contienen grupos amino en su estructura y por lo tanto poseen carácter catiónico. El colorante **AB74** contiene grupos sulfonato que le confieren carácter aniónico.



La cuantificación de los colorantes presentes en soluciones acuosas fue realizada mediante espectrofotometría UV-Vis. Se construyeron curvas de calibración de cada uno de los colorantes preparando soluciones con concentración en el rango de 300-2100 mg dm<sup>-3</sup>. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro HACH DR5000 y la longitud de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{\max}$ ) fue empleada como longitud de onda de detección. Los datos obtenidos fueron ajustados por el método de mínimos cuadrados. Las ecuaciones de las curvas de calibración y otros datos relevantes de los colorantes se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Características de los colorantes estudiados.

Colorante	Colour Index	Clave	Carácter	$\lambda_{\max}$ (nm)	Curva de calibración	R <sup>2</sup>
Azul de metileno	Azul Básico 9	BB9	Catiónico	664	$C = \frac{A}{0.2842}$	0.9958
Cristal violeta	Violeta Básico 3	BV3	Catiónico	590	$C = \frac{A}{0.2867}$	0.9958
Azul astrazón BG	Azul Básico 3	BB3	Catiónico	654	$C = \frac{A}{0.1728}$	0.9926
Índigo carmín	Azul ácido 74	AB74	Aniónico	610	$C = \frac{A}{0.0572}$	0.9991

### 5.2.3. Adsorción de colorantes en soluciones acuosas

La adsorción de colorantes en soluciones acuosas fue estudiada a través del estudio cinético del proceso de adsorción y la construcción de isothermas de adsorción.

El estudio cinético de la adsorción de los colorantes **BB9** y **AB74** fue realizado a partir de soluciones acuosas con concentración inicial de 300 mg dm<sup>-3</sup> y utilizando una cantidad de adsorbente de 5 g dm<sup>-3</sup>. Las muestras fueron colocadas en un agitador orbital Scientific modelo CPV-2000P durante 6 h a temperatura ambiente y posteriormente permanecieron estáticas a 303 K durante 18 h. Se tomaron alícuotas de la solución a diferentes tiempos de adsorción y la concentración de colorante fue cuantificada mediante 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<sup>-1</sup>,  $V$  es el volumen de la solución en dm<sup>-3</sup>,  $C_i$  es la concentración inicial en mg dm<sup>-3</sup>,  $C_t$  es la concentración en el tiempo  $t$  en mg dm<sup>-3</sup> y  $m$  es la masa del adsorbente en g.

Los datos obtenidos fueron interpretados mediante las expresiones lineales de las ecuaciones cinéticas de los modelos de pseudo primer orden (Ecuación 2) y pseudo segundo orden (Ecuación 3).

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{t}{a_e} \quad (3)$$

Donde  $a_e$  representa la cantidad adsorbida de colorante en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $a_t$  es la cantidad adsorbida de colorante en el tiempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  es el tiempo de adsorción (h),  $k_1$  es la constante de velocidad de pseudo primer orden ( $\text{h}^{-1}$ ) y  $k_2$  es la constante de velocidad de segundo orden ( $\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ).

La interacción establecida entre los adsorbentes con grupos tetrazol y los colorantes seleccionados fue estudiada mediante la construcción de isotermas de adsorción. Se prepararon soluciones acuosas de colorantes básicos (**BB9**, **BV3** y **BB3**) con una concentración inicial en el rango de 300-2100  $\text{mg dm}^{-3}$ . También se prepararon soluciones del colorante **AB74** con concentración inicial en el rango de 300-1500  $\text{mg dm}^{-3}$ . Las soluciones de colorantes fueron tratadas mediante adsorción empleando una cantidad de adsorbente de 5  $\text{g dm}^{-3}$ . Las muestras fueron puestas en contacto con los materiales adsorbentes y agitadas durante 8 h a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras permanecieron estáticas a 303 K durante 16 h hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Al término del tratamiento por adsorción la concentración de colorante presente en la solución fue cuantificada por espectrofotometría UV-Vis. La cantidad adsorbida fue calculada utilizando la Ecuación 1 y los datos obtenidos fueron tratados de acuerdo a la forma lineal de la ecuación del modelo de Langmuir (Ecuación 4):

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L a_m} \quad (4)$$

Donde  $a_m$  es la capacidad de la monocapa y  $K_L$  es la constante de Langmuir. Mediante la ecuación 5 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.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (5)$$

Finalmente, el porcentaje de adsorción de colorantes textiles fue determinado a partir de soluciones acuosas con una concentración inicial de  $300 \text{ mg dm}^{-3}$ . Las soluciones fueron tratadas de acuerdo al procedimiento antes descrito y el porcentaje de adsorción fue calculado mediante la ecuación (6):

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} * 100 \quad (6)$$

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

#### 5.2.4. Adsorción de colorantes textiles en agua residual

Además de la adsorción de colorantes en soluciones acuosas, también se analizó la adsorción de colorantes textiles presentes en aguas residuales. En este estudio se realizó el tratamiento de un efluente proveniente del proceso de teñido que contenía colorante negro reactivo. También se realizó el tratamiento de un agua residual conteniendo colorante azul índigo obtenido del proceso de envejecimiento artificial de la mezclilla.

El tratamiento por adsorción de aguas residuales fue realizado utilizando el mismo procedimiento general empleado en el tratamiento de soluciones acuosas. Debido a que la concentración inicial de colorante es desconocida en las aguas residuales, el porcentaje de colorante adsorbido fue calculado a partir de la disminución de absorbancia en los efluentes tratados (ecuación 7).

$$\% \text{ Remoción} = \left( 1 - \frac{A_T}{A_{WW}} \right) * 100 \quad (7)$$

Donde  $A_{WW}$  es la absorbancia del agua residual y  $A_T$  es la absorbancia del agua residual después del tratamiento de adsorción con **80** y **83**. Para cada efluente la absorbancia fue medida en el valor correspondiente a  $\lambda_{\text{max}}$ , la cual fue considerada como longitud de onda de detección. Cuando las aguas residuales presentaban una coloración demasiado elevada estas fueron diluidas y el valor de absorbancia obtenido fue multiplicado por el factor de dilución para conocer la absorbancia real.

### 5.2.5. Ensayos de coagulación-floculación

El polielectrolito **80** y el macroelectrolito **83** fueron evaluados como agentes floculantes en el tratamiento de aguas residuales conteniendo colorantes textiles. Se prepararon soluciones acuosas (1% m/v) de **80** y **83** en NaOH 0.05 M. Las pruebas fueron realizadas en combinación con el agente coagulante comercial Ecofloc® ( $\rho = 1.2034 \text{ g cm}^{-3}$ ). Los ensayos de coagulación-floculación (prueba de jarras) se realizaron en un equipo de prueba de jarras PHIPPS & BIRD modelo 770-901B. El procedimiento general del ensayo consistió en agitar los efluentes dentro de cada jarra a 100 rpm durante un minuto a fin de homogeneizar las soluciones. Posteriormente, se disminuyó la velocidad de agitación a 25 rpm y durante los 30 segundos siguientes se agregaron el coagulante seguido del floculante a las jarras. Finalmente, las mezclas fueron agitadas durante 20 min a 20 rpm para inducir la formación de flóculos y al término de este tiempo se detuvo la agitación y se determinó el tiempo de sedimentación. Una vez sedimentados los flóculos formados se tomaron alícuotas del sobrenadante y se evaluó la calidad del agua al término del tratamiento.

### 5.2.6. Evaluación de la calidad del agua residual

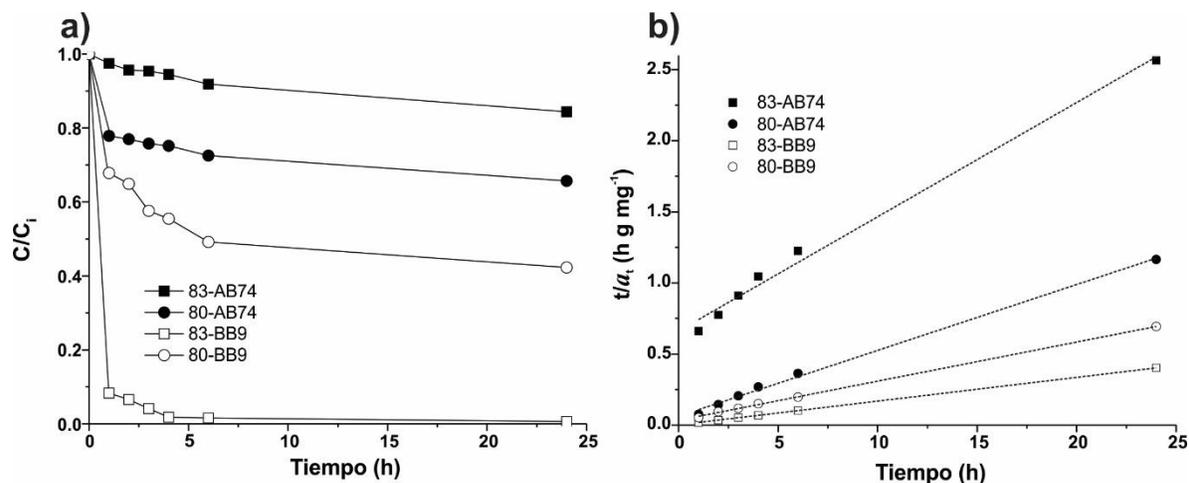
Las aguas residuales estudiadas presentaban elevada coloración y sus características fueron determinadas mediante la medición de su absorbancia, color en unidades Pt-Co, sólidos en suspensión (SS) en  $\text{mg dm}^{-3}$  y demanda química de oxígeno (DQO) en  $\text{mg dm}^{-3}$ . Las características antes mencionadas fueron determinadas por métodos espectrofotométricos en el espectrofotómetro HACH DR5000.

## 5.3. Resultados y discusión

### 5.3.1. Cinética de adsorción

Con el objetivo de determinar el tiempo óptimo para el proceso de adsorción de colorantes se realizó un estudio cinético de la adsorción de los colorantes **BB9** con carácter catiónico y **AB74** con carácter aniónico. En la Figura 71 se muestran los perfiles de concentración de los colorantes **BB9** y **AB74** adsorbidos por **80** y **83**. En ambos materiales el colorante **BB9** se adsorbe a una velocidad mayor que el colorante **AB74**. Esto se atribuye al carácter aniónico de los grupos tetrazol presentes en **80** y **83** los cuales favorecen la interacción con especies catiónicas como **BB9**. Los resultados mostraron que después de 6 h la cantidad adsorbida de

colorante en la superficie de **80** y **83** no se incrementa de forma significativa, llegando al equilibrio de adsorción a las 24 h para ambos colorantes.



**Figura 71.** (a) perfiles de concentración de los colorantes **BB9** y **AB74**. (b) gráficos cinéticos de pseudo-segundo orden para la adsorción de **BB9** y **AB74**.

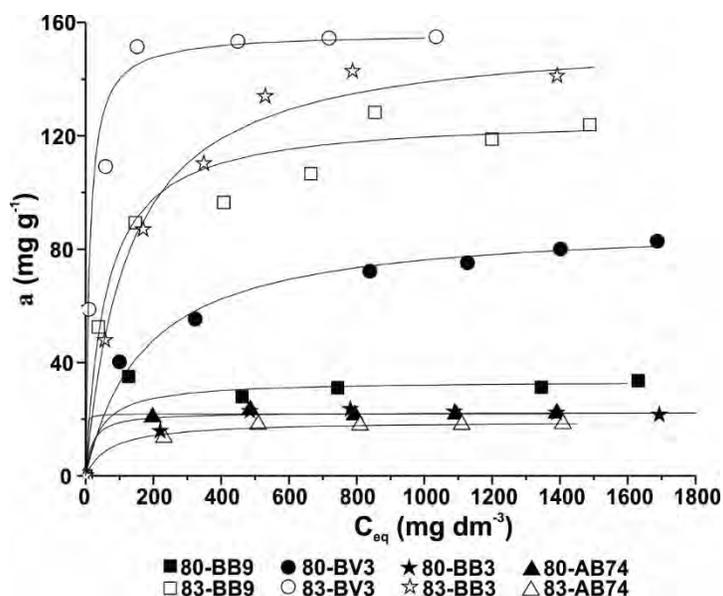
Los datos obtenidos fueron tratados de acuerdo a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. En todos los casos, los datos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden ( $R^2 > 0.9900$ ), mostrando que la adsorción de colorantes en **80** y **83** está controlada por un proceso de difusión. La Figura 71b muestra los gráficos de  $t/a_t$  como función de  $t$  donde los puntos representan los datos experimentales y la línea punteada corresponde a la línea de tendencia obtenida por regresión lineal. El modelo de adsorción controlada por difusión establece tres etapas en el proceso de adsorción: en la primera etapa la molécula de colorante difunde a través de una capa fluida que rodea al adsorbente, después esta se difunde hacia el interior de los poros del material y finalmente se adsorbe en un sitio activo [141]. La Tabla 5 muestra los valores de la constante de velocidad de pseudo segundo orden ( $k_2$ ) y la cantidad adsorbida en el equilibrio ( $a_e$ ) de los sistemas estudiados.

**Tabla 5.** Parámetros cinéticos de la adsorción de los colorantes **BB9** y **AB74**.

Adsorbente	Colorante	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$a_e$ (mg g <sup>-1</sup> ) experimental	$R^2$
80	BB9	0.0244	34.63	0.9994
80	AB74	0.0380	20.59	0.9971
83	BB9	0.1654	59.64	1.0000
83	AB74	0.0172	9.35	0.9919

### 5.3.2. Adsorción de colorantes textiles en solución acuosa

La Figura 72 muestra las isotermas de adsorción de los colorantes estudiados las cuales se ajustaron al modelo de Langmuir ( $R^2 > 0.99$ ). Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua corresponde al comportamiento predicho por la ecuación de Langmuir. En todos los casos los colorantes básicos fueron adsorbidos en mayor cantidad que el colorante **AB74** que posee carácter ácido. Esto se atribuye al carácter ácido de los grupos tetrazol que pueden interactuar mediante fuerzas de atracción electrostática con las moléculas de colorante básico. El colorante **AB74** fue adsorbido en menor cantidad debido a la repulsión electrostática entre los grupos tetrazol de los adsorbentes y los grupos sulfonato de este colorante. Sin embargo, **80** y **83** adsorben este colorante mediante interacciones tipo Van der Waals o puentes de hidrógeno. **83** presenta mayor capacidad de adsorción que su análogo polimérico **80**. La cantidad adsorbida de colorantes básicos en **83** supera los  $125 \text{ mg g}^{-1}$ , mientras que la máxima cantidad adsorbida en **80** fue de  $89.29 \text{ mg g}^{-1}$ . La menor capacidad de adsorción de **83** puede deberse al establecimiento de fuerzas intra e intermoleculares de gran magnitud que impiden que los grupos ionógenos interactúen con las moléculas de colorante y a la poca disponibilidad de grupos activos producida por el enmarañamiento de la cadena polimérica. De acuerdo con los valores de capacidad de la monocapa ( $a_m$ ) de **83**, este macroelectrolito presenta capacidad de adsorción similar a la de otros polielectrolitos ( $102\text{-}170 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) que contienen grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico [53, 57, 142, 143]. De este modo, los materiales adsorbentes con grupos ionógenos no convencionales como el tetrazol presentan propiedades similares a las de resinas de intercambio iónico de uso común.



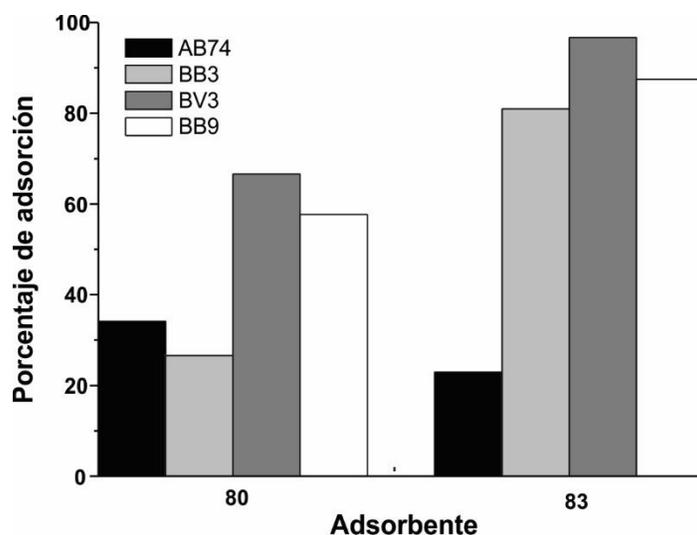
**Figura 72.** Isotermas de adsorción de los colorantes **BB9**, **BV3**, **BB3** y **AB74**.

En la tabla 6 se muestran los parámetros de Langmuir calculados a partir de los datos experimentales, así como los valores del parámetro de equilibrio ( $R_L$ ). De acuerdo con los valores de  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) la adsorción de todos los colorantes sobre **80** y **83** es favorable energéticamente.

**Tabla 6.** Parámetros de Langmuir de los colorantes estudiados.

Adsorbente	Colorante	$a_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$	$R^2$	$R_L$
<b>80</b>	BB9	33.44	0.022	0.9935	0.13
	BV3	89.29	0.006	0.9962	0.36
	BB3	22.42	0.051	0.9919	0.06
	AB74	21.88	0.930	0.9983	0.00
<b>83</b>	BB9	126.58	0.017	0.9914	0.16
	BV3	156.25	0.086	0.9996	0.04
	BB3	156.25	0.008	0.9958	0.29
	AB74	19.27	0.014	0.9975	0.19

La Figura 73 muestra los porcentajes de adsorción obtenidos en soluciones con concentración inicial de 300 mg dm<sup>-3</sup> utilizando los adsorbentes **80** y **83**. Los colorantes básicos fueron adsorbidos en mayor porcentaje debido al carácter ácido del grupo tetrazol. El colorante **BV3** se adsorbió en un porcentaje superior al 90% mientras que los colorantes **BB9** y **BB3** fueron adsorbidos en porcentajes mayores a 80%.



**Figura 73.** Porcentajes de adsorción de colorantes en soluciones acuosas.

### 5.3.3. Remoción de colorantes textiles en aguas residuales.

Las aguas residuales de la industria textil son contaminantes difíciles de tratar debido a su composición química compleja. Además de los colorantes, estos efluentes contienen ácidos, bases, sales, tensoactivos, etc. Por lo tanto, la elección del método o combinación de métodos empleados para su tratamiento dependerá del tipo de colorantes presentes y del proceso empleado durante el acabado de materiales textiles [144]. En este trabajo **80** y **83** fueron empleados en los procesos de coagulación-floculación y adsorción para la remoción de colorantes presentes en aguas residuales. Ambos métodos de tratamiento fueron evaluados por separado y en combinación con el objetivo de obtener el máximo porcentaje de remoción.

### 5.3.4. Ensayos de coagulación-floculación

La tabla 7 muestra las características de dos aguas residuales analizadas durante este trabajo. Ambos efluentes presentaban elevada coloración de acuerdo con sus valores de color en u. Pt-Co así como una elevada DQO en  $\text{mg dm}^{-3}$ . **80** y **83** fueron usados como agentes floculantes en el tratamiento de aguas residuales que contenían colorantes textiles. En ensayos realizados previamente se observó que **80** y **83** así como el coagulante comercial Ecofloc no producían una remoción satisfactoria del colorante contenido en las aguas residuales al ser aplicados de forma individual. Por lo tanto, fueron empleados de forma combinada para obtener un mayor porcentaje de remoción del colorante. Al término del tratamiento con los agentes floculantes **80** y **83** y el agente coagulante Ecofloc se observó

una disminución significativa en la coloración de los efluentes. En la tabla 7 se muestran las características de los efluentes tratados por coagulación floculación.

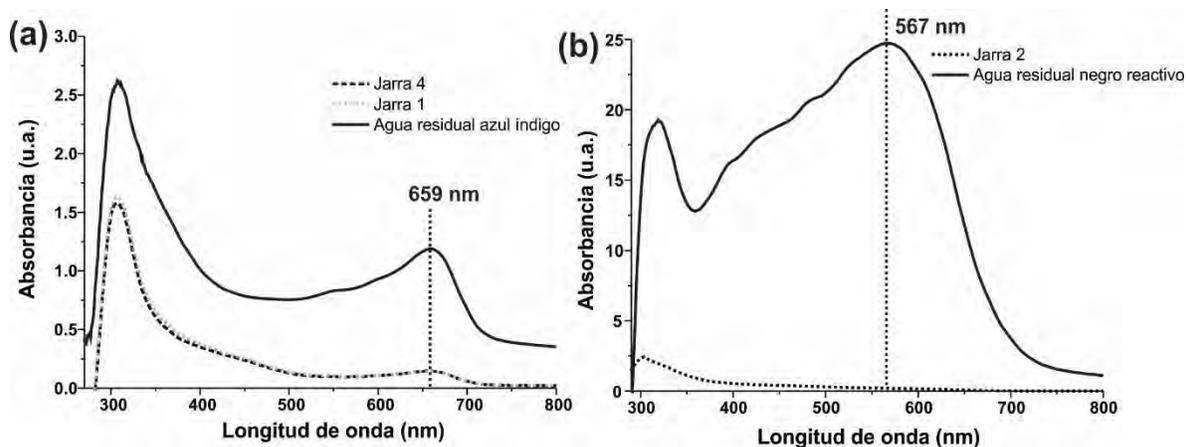
**Tabla 7.** Características de las aguas residuales conteniendo colorantes negro reactivo y azul índigo antes y después del tratamiento por coagulación-floculación.

	Agua residual azul índigo				Agua residual
	Jarra				
	1	2	3	4	
<b>Floculante</b>	83	80	83	80	—
<b>Volumen de jarra (cm<sup>3</sup>)</b>	400	400	400	400	—
<b>Dosis de coagulante Ecofloc (g·dm<sup>-3</sup>)</b>	0.9	0.9	0.9	0.9	—
<b>Dosis de floculante (mg·dm<sup>-3</sup>)</b>	7.5	7.5	12.5	12.5	—
<b>A<sub>659nm</sub> (u.a.)</b>	0.148	0.155	0.184	0.151	1.179
<b>Color (u. Pt-Co)</b>	358	345	390	338	1508
<b>pH</b>	3.72	3.74	3.75	3.75	6.47
<b>DQO (mg·dm<sup>-3</sup>)</b>	743	*	*	818	1418
<b>SS** (mg·dm<sup>-3</sup>)</b>	10	9	14	9	164
<b>Tiempo de sedimentación (min)</b>	20	20	20	20	—
<b>Tamaño de floculo</b>	pequeño	pequeño	pequeño	pequeño	—
	Agua residual negro reactivo				Agua residual
	Jarra				
	1	2	3	4	
<b>Floculante</b>	83	83	80	80	—
<b>Volumen de jarra (cm<sup>3</sup>)</b>	300	300	300	300	—
<b>Dosis de coagulante Ecofloc (g·dm<sup>-3</sup>)</b>	2.01	4.02	2.01	4.02	—
<b>Dosis de floculante (mg·dm<sup>-3</sup>)</b>	16.7	33.4	16.7	33.4	—
<b>A<sub>659nm</sub> (u.a.)</b>	1.445	0.215	1.421	0.596	24.825
<b>Color (u. Pt-Co)</b>	1720	990	1700	1390	29492
<b>pH</b>	3.85	3.59	3.85	3.51	9.92
<b>DQO (mg·dm<sup>-3</sup>)</b>	*	479	*	*	1610
<b>SS** (mg·dm<sup>-3</sup>)</b>	4	6	6	6	439
<b>Tiempo de sedimentación (min)</b>	30	30	30	30	—
<b>Tamaño de floculo</b>	pequeño	pequeño	pequeño	pequeño	—

\*Indeterminado

\*\*Determinado por espectrofotometría

En la Figura 74 se muestran los espectros de UV-Vis de los efluentes antes y después del tratamiento mediante coagulación floculación. Los espectros de los efluentes tratados presentan menor absorbancia como resultado de la remoción de los colorantes presentes.



**Figura 74.** Espectros de UV-Vis de las aguas residuales tratadas por coagulación-floculación.

El tratamiento realizado con una dosis de  $7.5 \text{ mg dm}^{-3}$  de **83** y  $0.9 \text{ g dm}^{-3}$  de Ecofloc produjo una remoción del 87.4% del colorante en el efluente azul índigo. Mientras que el tratamiento con una dosis de  $12.5 \text{ mg dm}^{-3}$  de **80** y  $0.9 \text{ g dm}^{-3}$  removió el 87.2% del colorante. En el caso del efluente con colorante negro reactivo el tratamiento realizado por coagulación floculación utilizando una dosis de **83** de  $33.4 \text{ mg dm}^{-3}$  y  $4.02 \text{ g dm}^{-3}$  de Ecofloc removió el 99.1 % del colorante presente en el efluente. Como resultado de la remoción del colorante al término del tratamiento se observó una disminución en los valores de DQO y color en ambos efluentes. El tratamiento produjo un incremento en el contenido de sólidos totales como resultado de la adición del coagulante y del floculante al efluente. Este efecto es más notorio en el efluente negro reactivo cuyo tratamiento requirió dosis altas de coagulante y floculante. Sin embargo, los resultados muestran que **80** y **83** pueden ser empleados satisfactoriamente como agentes floculantes en la remoción de colorantes textiles presentes en diferentes efluentes industriales.

### 5.3.5. Adsorción de colorantes textiles en agua residual

El tratamiento por adsorción de las aguas realizadas fue realizado directamente sobre el efluente, así como en el efluente tratado previamente por coagulación floculación. En la Tabla 8 se muestran los porcentajes de remoción de colorantes presentes en aguas residuales y algunos parámetros de calidad del agua al término del tratamiento por adsorción.

**Tabla 8.** Características de los efluentes tratados por adsorción.

	Azul índigo tratado por adsorción		Azul índigo tratado por coagulación-floculación y adsorción		Negro reactivo tratado por adsorción		Negro reactivo tratado por coagulación-floculación y adsorción	
Adsorbente	80	83	80	83	80	83	80	83
<b>A (u.a.)</b>	0.236	0.087	0.084	0.058	24.532	23.718	0.097	0.120
<b>Color (Pt-Co u.)</b>	316	322	275	218	30753	28542	403	363
<b>pH</b>	4.5	5.0	4.5	4.5	8.9	5.9	4	4.5
<b>DQO (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	728.5	758	612.5	173	*	*	398	80
<b>SS**</b>	32	21	3	8	340	365	6	5
<b>Remoción de colorantes en agua residual (%)</b>	79.9	92.6	92.9	95.1	***	***	99.6	99.5

\*Indeterminado

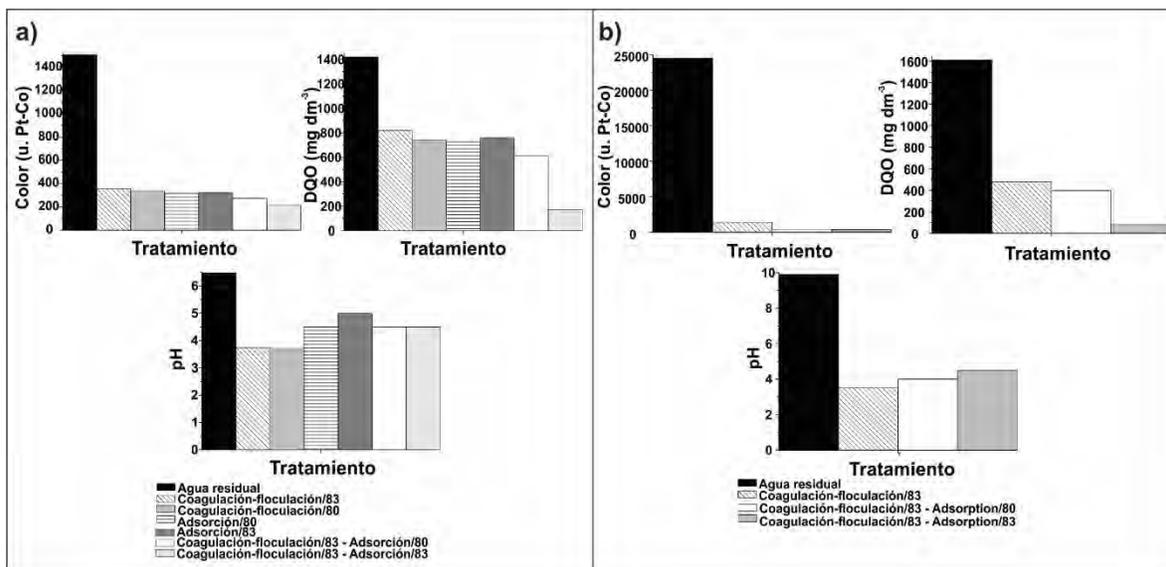
\*\*Determinado por espectrofotometría

\*\*\*Muy bajo

El tratamiento por adsorción del efluente azul índigo realizado directamente sobre el efluente removió el 79.9 y 92.6% del colorante contenido al usar **80** y **83** como adsorbentes respectivamente. Al realizar el tratamiento por adsorción con **80** y **83** del efluente previamente tratado por coagulación floculación se obtuvieron porcentajes de remoción globales de 92.9 y 95% respectivamente. En el caso del agua residual con colorante negro reactivo el tratamiento por adsorción realizado directamente sobre el efluente no fue efectivo, debido a la gran cantidad de colorante y reactivos utilizados en el teñido. Sin embargo, al realizar la adsorción sobre el efluente previamente tratado por coagulación-floculación utilizando **83** como floculante se obtuvieron porcentajes de remoción finales de colorante cercanos al 100% con ambos adsorbentes.

En la Figura 75 se muestran de manera comparativa los valores de color, DQO, pH y conductividad obtenidos al término de los diferentes tratamientos realizados. Como resultado de la remoción de color presente en los efluentes, al término del tratamiento por coagulación-floculación, adsorción o la combinación de ambos procesos se observó una disminución de la DQO y del color de los efluentes. En todos los casos, se observó que el tratamiento por coagulación floculación seguido de adsorción produce una mayor remoción de colorante. El uso de la adsorción como operación secundaria resulta importante porque además de disminuir la DQO y el color del efluente pre-tratado, también permite disminuir la acidez del efluente tratado por coagulación floculación. Además, el tratamiento por adsorción

disminuye el contenido de sólidos y por la tanto también disminuye los valores de conductividad. De este modo, el tratamiento por adsorción permite disminuir algunos de los aspectos negativos del tratamiento por coagulación-floculación. En algunos casos se obtuvo una disminución global del contenido de sólidos mejorando significativamente la calidad del agua.



**Figura 75.** a) Mejoramiento en la calidad del agua residual azul índigo y b) mejoramiento en la calidad del agua residual conteniendo negro reactivo.

#### 5.4. Conclusiones

**80** y **83** son polielectrolitos capaces de adsorber colorantes textiles presentes en soluciones acuosas y aguas residuales del sector textil. **83** mostró mayor capacidad de adsorción que **80** obteniendo valores de  $a_m$  superiores a  $150 \text{ mg g}^{-1}$ , por lo cual sus propiedades adsorptivas son similares a las de resinas de intercambio iónico convencionales. **80** y **83** mostraron buenas propiedades como agentes floculantes en el tratamiento de aguas residuales obteniendo porcentajes de remoción que oscilan entre 87 y 99 %. Al combinar los procesos de coagulación-floculación y adsorción fue posible obtener porcentajes de remoción de los colorantes cercanos al 100%. Como resultado el agua residual al término del tratamiento mostró una disminución significativa de los valores de color y DQO. De este modo, **80** y **83** puede ser empleados satisfactoriamente en la remoción de colorantes textiles en soluciones acuosas y aguas residuales.



# **CAPÍTULO 6**

**Remoción de colorantes textiles  
usando polielectrolitos derivados del  
quitosano**

## 6.1. Antecedentes

Los materiales poliméricos pueden ser buenos sustitutos del carbón activado debido a la amplia gama de funcionalidades químicas que poseen y a la facilidad con que pueden ser regenerados. Sin embargo, estos materiales aún tienen una aplicación limitada en la remoción de colorantes textiles. Estudios previos han mostrado que los polielectrolitos poseen la capacidad de adsorber colorantes textiles debido a la naturaleza iónica de algunos colorantes. Entre los diferentes polielectrolitos estudiados para la adsorción de colorantes se encuentra el quitosano.

El quitosano es un polielectrolito obtenido mediante desacetilación de la quitina, el cual es un polisacárido abundante en la naturaleza formando parte del exoesqueleto de diversos crustáceos [145]. La quitina es un desecho producido en grandes cantidades por la industria pesquera, lo cual hace del quitosano un material de bajo costo. El quitosano posee un alto contenido de grupos funcionales amino e hidroxilo, mostrando un potencial elevado para la adsorción de una gran variedad de especies químicas como iones metálicos [146-148] y colorantes textiles [149].

Debido a su carácter catiónico, el quitosano ha sido estudiado como adsorbente de colorantes aniónicos, mostrando altas capacidades de adsorción [51]. No obstante, debido a su naturaleza catiónica posee poca afinidad hacia los colorantes básicos. Sin embargo, las necesidades actuales demandan el uso de materiales más versátiles que puedan remover una gama más amplia de colorantes presentes en los efluentes industriales. Por esta razón, resulta importante desarrollar polielectrolitos adsorbentes que posean carácter anfótero, los cuales poseen dentro de una misma cadena polimérica grupos aniónicos y catiónicos.

Una de las estrategias empleadas para este fin, es la polimerización por injerto de monómeros ácidos sobre el quitosano [43, 50]. Sin embargo, la obtención de polianfolitos mediante modificación química a través de los grupos funcionales presentes en el quitosano es una alternativa poco estudiada para este fin.

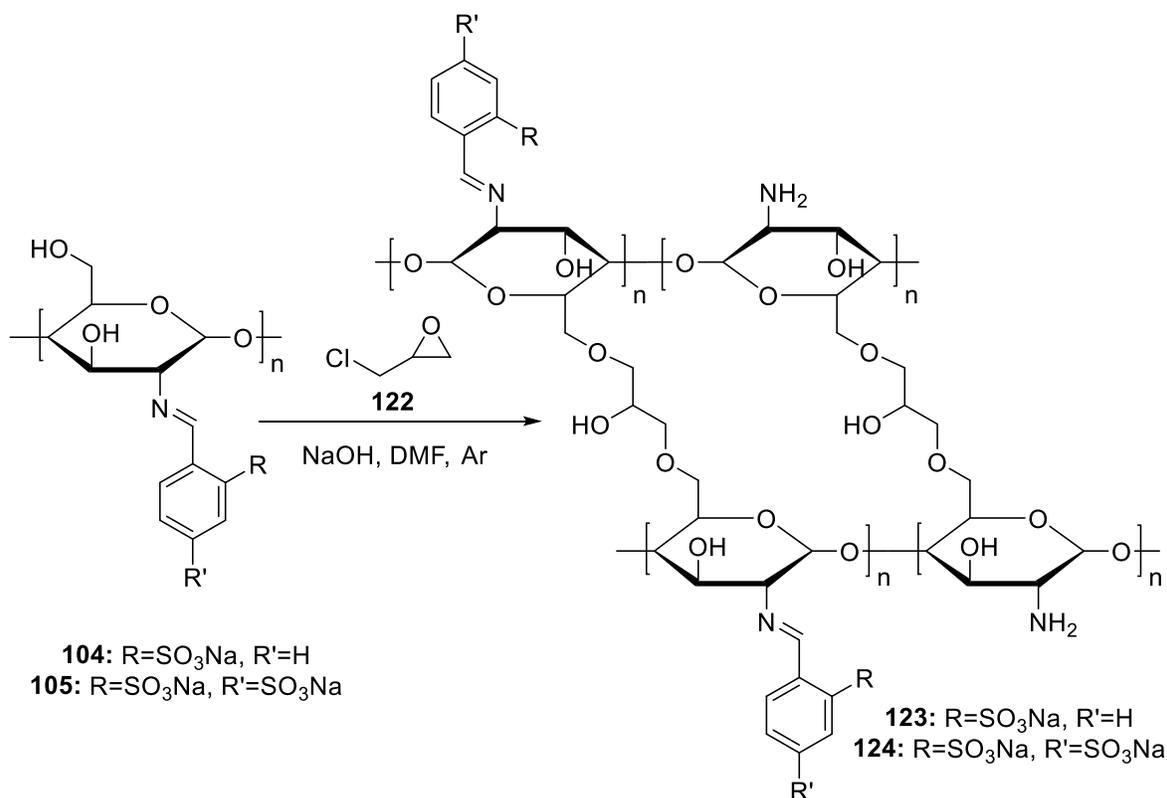
Previamente, nuestro grupo de trabajo estudió la adsorción de colorantes catiónicos usando polielectrolitos y macroelectrolitos con grupos ácido sulfónico. Los resultados mostraron que estos materiales poseen capacidad de adsorción de hasta  $417 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  [11].

En base a lo anterior, en este capítulo se reporta el uso de polianfolitos obtenidos mediante modificación química del quitosano útiles en la adsorción de colorantes textiles con carácter aniónico y catiónico.

## **6.2. Metodología experimental**

### **6.2.1. Preparación de los adsorbentes**

Los polianfolitos empleados como adsorbentes fueron sintetizados mediante modificación química del quitosano en dos etapas. Primero, se sintetizaron los polielectrolitos **104** y **105** como se describió en el capítulo 3. Posteriormente, **104** y **105** fueron entrecruzados con epíclorhidrina para obtener los polianfolitos **123** y **124** como se muestra en el esquema 17. En un matraz de dos bocas adaptado a un refrigerante y con agitación magnética se colocaron 3.5 g de polielectrolito (**104** y **105**), 1 g de hidróxido de sodio y 15 mL de DMF. La mezcla fue calentada a 70 °C con agitación durante 30 min bajo atmósfera de argón, la mezcla adquirió color rojo. Posteriormente se adicionaron 4 mL de epíclorhidrina (**122**) y la mezcla se mantuvo en agitación y calentamiento durante 12 h. Se obtuvo un sólido color amarillo. El producto obtenido fue filtrado y se realizaron 2 extracciones con HCl al 5% y posteriormente 3 con agua destilada. El producto fue secado bajo presión reducida a 60 °C. Ambos polielectrolitos (**123** y **124**) son infusibles e insolubles en disolventes orgánicos comunes como acetona, hexano, diclorometano, etanol, cloroformo, tolueno, acetato de etilo, metanol, DMF y DMSO. Tampoco son solubles en agua, ni en soluciones acuosas de pH ácido o básico. Los polianfolitos entrecruzados fueron transformados a su forma de sal sódica mediante neutralización con NaOH (J.T. Baker, 97%). Posteriormente, los polianfolitos obtenidos fueron triturados y tamizados para obtener partículas con un tamaño de 74-250  $\mu\text{m}$ . **Polielectrolito 123 FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3348  $\nu\text{OH}$ ; 2877  $\nu\text{CH}$ ; 1641  $\nu\text{C}=\text{N}$ ; 1058  $\nu\text{C}-\text{O}$ ;  $\nu\text{C}-\text{S}$ . **Polielectrolito 124 FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3350  $\nu\text{OH}$ ; 2877  $\nu\text{CH}$ ; 1635  $\nu\text{C}=\text{N}$ ; 1060  $\nu\text{C}-\text{O}$ ;  $\nu\text{C}-\text{S}$ .

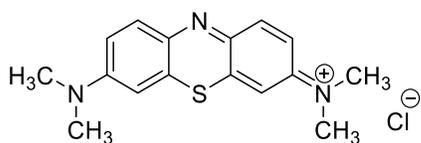


**Esquema 17.** Entrecruzamiento de polielectrolitos obtenidos por modificación química del quitosano.

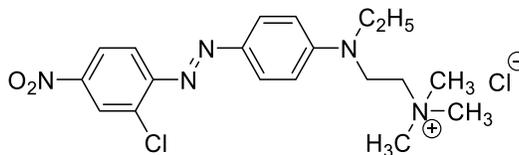
### 6.2.2. Selección de colorantes

Los polianfolitos estudiados en este capítulo contienen dentro de su estructura grupos sulfonato y amino. Los grupos sulfonato poseen carácter aniónico y fueron introducidos mediante modificación química. Por su parte, los grupos amino son catiónicos y corresponden a los grupos amino del quitosano que no reaccionaron durante la modificación química. El carácter anfótero de estos polielectrolitos permite tanto la interacción con especies cargadas positiva y negativamente.

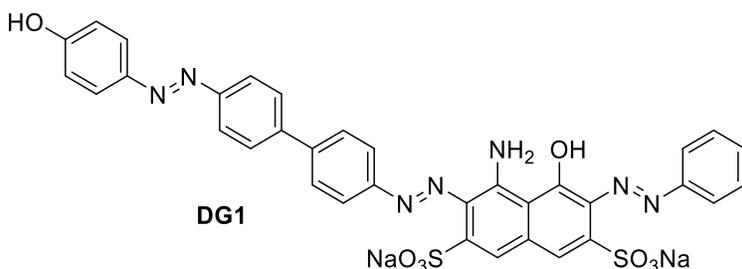
Por lo anterior, para el estudio de adsorción de colorantes textiles se seleccionaron 2 colorantes básicos: azul de metileno (**BB9**) y rojo maxilón 2GL (**BR18**), los cuales poseen carácter catiónico. Además, se seleccionaron 2 colorantes directos: verde sirius (**DG1**) y turquesa sirius (**DT86**), los cuales poseen carácter aniónico. Los nombres comunes y genéricos de los colorantes y algunas de sus características son presentados en la Tabla 9.



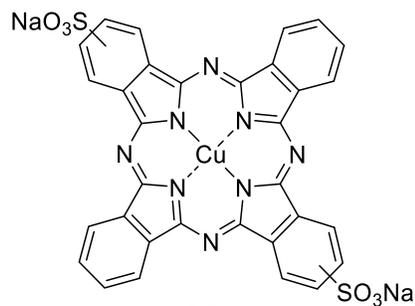
**BB9**



**BR18**



**DG1**



**DT86**

**Tabla 9.** Características de los colorantes seleccionados.

Colorante (Colour Index)	Marca	Colour Index (C.I.)	Clave	Carácter	$\lambda_{\max}$ (nm)	Curva de calibración*	R <sup>2</sup>	pH**	pH***
Azul de metileno	Merck	Basic blue 9 (C.I. 52015)	BB9	Catiónico	664	$C = \frac{A}{0.1648}$	0.9943	5.7	11.45
Rojo maxilón 2GL		Basic red 18 (C.I. 11085)	BR18	Catiónico	486	$C = \frac{A}{0.0504}$	0.9952	6.0	11.87
Verde sirius	DyStar	Direct green 1 (C.I. 30280)	DG1	Aniónico	613	$C = \frac{A}{0.0304}$	0.9981	6.81	---
Turquesa sirius	DyStar	Direct turquoise 86 (C.I. 74180)	DT86	Aniónico	624	$C = \frac{A}{0.0242}$	0.9962	6.72	---

\*C es la concentración en  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  y A es la absorbancia en  $\lambda_{\max}$ . \*\*Solución de  $300 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . \*\*\* Solución de  $300 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  después de adicionar  $500 \mu\text{L}$  de NaOH 0.1 N.

De acuerdo con las estructuras de los colorantes azul de metileno (**BB9**) y rojo maxilón 2GL (**BR18**), estos poseen carácter catiónico debido a la presencia de grupos amino cuaternarios. Por su parte, los grupos sulfonato presentes en las estructuras del verde sirius (**DG1**) y el turquesa sirius (**DT86**) confieren a estos colorantes carácter aniónico.

Se prepararon soluciones de los diferentes colorantes con una concentración inicial de  $300 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  y fueron tratadas por adsorción a 303 K empleando los polianfolitos **123** y

**124** como adsorbentes. La cantidad de adsorbente usado fue  $5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  en todos los casos. Las soluciones fueron agitadas con un agitador orbital marca Scientific modelo CVP-2000P durante 10 h. Posteriormente permanecieron estáticas a 303 K por 38 h hasta que se alcanzó el equilibrio de adsorción. En el caso de los colorantes catiónicos (**BB9** y **BR18**) el pH de las soluciones fue modificado a básico para favorecer el proceso de adsorción. Para ello se adicionaron  $500 \mu\text{L}$  de NaOH 0.1 N a las soluciones de colorante al inicio de la adsorción. Las soluciones de **DG1** y **DT86** fueron tratadas sin modificación de pH.

La cuantificación de los colorantes fue realizada mediante espectrofotometría UV-Vis como se reportó en el capítulo 4. Para la construcción de las curvas de calibración se modificó el pH de las soluciones de colorantes básicos del mismo modo que en las soluciones tratadas por adsorción.

### 6.2.3. Tratamiento de aguas residuales

Se llevó a cabo el tratamiento de aguas residuales provenientes del proceso de teñido. Se estudiaron cinco aguas residuales que contenían colorantes rosa básico, verde directo, turquesa directo, naranja reactivo y verde cuba. Algunos efluentes presentaban una coloración elevada la cual fue medida en unidades Platino-Cobalto (u. Pt-Co), así como valores elevados de DQO ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). También se analizó el contenido de sólidos en suspensión ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Estos parámetros fueron determinados espectrofotométricamente como se describió en el capítulo 4. Finalmente, se realizaron mediciones de pH. Las características de las aguas residuales se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Calidad de las aguas residuales textiles antes del tratamiento.

Agua residual	A (u.a.)	Color (Pt-Co U)	DQO ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	Sólidos suspendidos ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	pH	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
Rosa básico	0.462	339	2048	24	4.07	520
Verde directo	3.160	2646	1146	21	9.89	608
Turquesa directo	15.32	363	1402	124	9.86	624
Naranja reactivo	0.462	764	292	60	10.17	493
Verde cuba	0.118	225	252	23	10.72	597

El tratamiento de las aguas residuales rosa básico, turquesa directo, naranja reactivo y verde cuba fue realizado usando una cantidad de  $5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  de adsorbente. Para el agua residual verde directo se empleó una cantidad de  $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Para el tratamiento de las aguas residuales rosa básico, verde directo, naranja reactivo y verde cuba, las muestras fueron agitadas durante 10 h y posteriormente permanecieron estáticas a 303 K durante 38 h. En el caso del efluente turquesa directo, las muestras fueron agitadas durante 3 h y se mantuvieron estáticas por 21 h a 303 K.

En el agua residual rosa básico se añadieron 500  $\mu\text{L}$  de NaOH 0.1 N al inicio del tratamiento. Además, se tomó una alícuota del efluente del mismo volumen y se añadieron 500  $\mu\text{L}$  de NaOH 0.1 N para emplearlo como referencia en la cuantificación. En el resto de los efluentes no se modificó el pH inicial. El porcentaje de remoción fue calculado como se describió en el capítulo 4.

#### **6.2.4. Caracterización de los adsorbentes**

La capacidad de la monocapa de cada polianfolito fue determinada mediante la construcción de isotermas de adsorción, las cuales se ajustaron al modelo de Langmuir como se reportó en el capítulo 4.

El punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) indica el carácter ácido o básico de la superficie de los polianfolitos. El  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  fue determinado de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [150]. En un frasco de vidrio con tapa se colocaron  $17.666 \text{ cm}^3$  de NaCl (J.T. Baker, 99.97%) 0.01 M. El pH de la solución de cada solución fue ajustado a un valor entre 2 y 12 por adición de HCl 0.1 N (J.T. Baker) o NaOH 0.1 N (J.T. Baker) obteniendo un total de 11 soluciones. Después, a cada una de las soluciones se adicionaron 0.05 g de polianfolito. Las muestras fueron agitadas durante 24 h a temperatura ambiente y se midió el pH final de las soluciones. El  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  fue determinado gráficamente. Primero, se trazó una gráfica de  $\text{pH}_{\text{final}}$  como función del  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . Posteriormente, se dibujó una línea recta con pendiente igual 1 ( $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ ). El  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  es el punto donde interseca las curva  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  vs.  $\text{pH}_{\text{final}}$  con la línea  $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ .

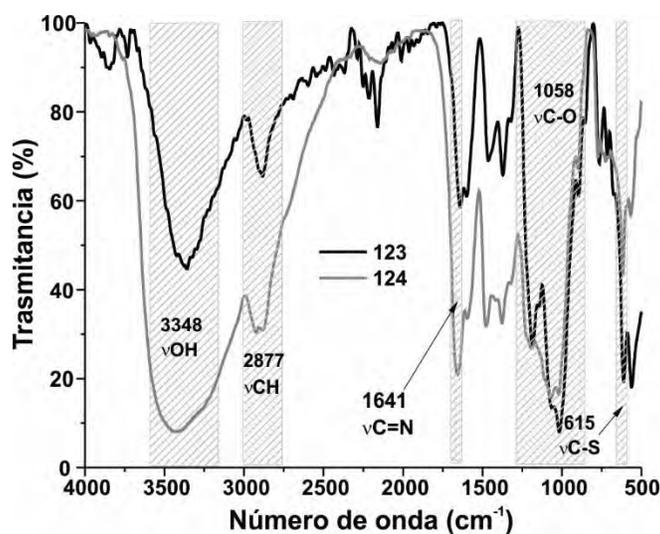
### 6.2.5. Desorción de los colorantes

La desorción de los colorantes fue estudiada con los colorantes **BR18** y **DG1**. A los polianfolitos con el colorante adsorbido se realizaron 7 extracciones con 5 mL de H<sub>2</sub>O/EtOH (Fermond, 99.8%) (1:1) y agitación constante a 303 K. Al inicio de cada extracción se adicionaron 500  $\mu$ L de HCl 0.1 N para el colorante **BR18** y 500  $\mu$ L de NaOH 0.1 N para el **DG1**. La cantidad de colorante desorbida fue cuantificada por espectrofotometría.

## 6.3. Resultados

### 6.3.1. FT-IR

Al hacer reaccionar los polielectrolitos **104** y **105** con epiclorhidrina se obtuvieron los polielectrolitos entrecruzados **123** y **124**. Estos polielectrolitos son insolubles en agua y soluciones de pH ácido y básico. Además, también son insolubles en disolventes orgánicos lo cual da evidencia de la obtención de la estructura entrecruzada. Como resultado del entrecruzamiento, los polielectrolitos sólo presentan hinchamiento sin llegar a disolverse. Los polielectrolitos **123** y **124** fueron caracterizados por FT-IR (Figura 76). Los espectros obtenidos conservan las bandas de absorción de las vibraciones  $\nu$ C=N y  $\nu$ C-S. Esto indica que los grupos imino y sulfonato permanecen dentro del polielectrolito después de la reacción de entrecruzamiento.



**Figura 76.** Espectros de FT-IR de los polielectrolitos entrecruzados **123** y **124**.

### 6.3.2. Punto de carga cero

El  $pH_{pzc}$  indica el comportamiento de los polianfolitos en relación a la variación del pH. Los valores de  $pH_{pzc}$  obtenidos para los polianfolitos indican que ambos **123** ( $pH_{pzc} = 8.71$ ) y **124** ( $pH_{pzc} = 8.88$ ) exhiben carácter básico en su superficie. Esto es debido a la modificación parcial de grupos amino durante la síntesis de los polianfolitos.

### 6.3.3. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de los colorantes catiónicos y aniónicos, las cuales se ajustan al modelo de Langmuir ( $R^2 > 0.99$ ) se muestran en la Figura 77. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas representan al comportamiento de acuerdo con la ecuación de Langmuir.

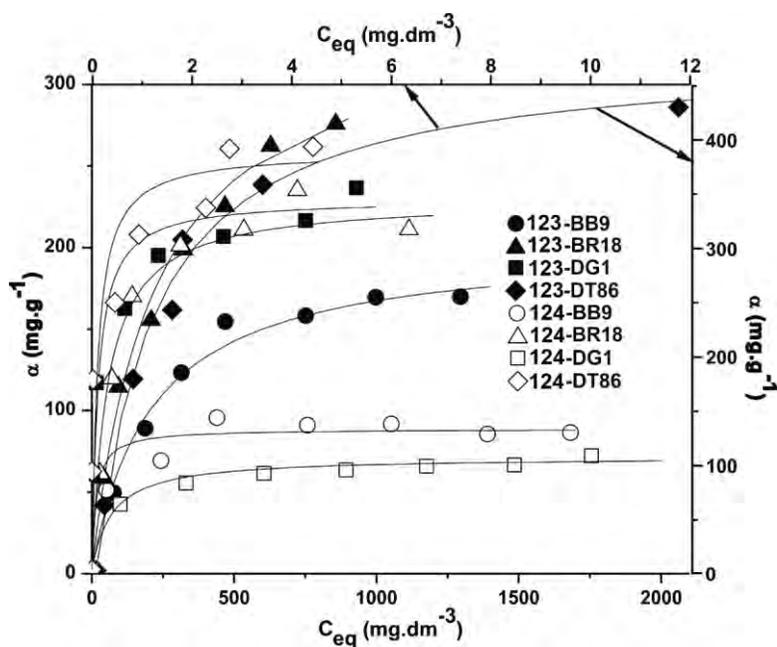


Figura 77. Isotermas de adsorción de colorantes.

En el polianfolito **123** todos los colorantes fueron adsorbidos en una cantidad mayor a  $188 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Sin embargo, en el polianfolito **124** sólo los colorantes **BR18** y **DT86** fueron adsorbidos en cantidades similares. De este modo, el polianfolito **124** posee menor capacidad de adsorción para los colorantes seleccionados que **123**, lo cual puede ser debido a interacciones electrostáticas intermoleculares específicas de **124**.

Los valores de  $a_m$  para **123** son superiores a los reportados para la adsorción de colorantes catiónicos en hidrogeles de ácido polimetacrílico (102-170  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [53, 142] y otras resinas de intercambio iónico (35-170  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [57, 143]. En cuanto a la adsorción de colorantes aniónicos, los resultados son similares a los obtenidos en polielectrolitos catiónicos sintetizados a partir de monómeros comerciales (64.46-68.60  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [151] y superiores a los observados en resinas de intercambio iónico disponibles comercialmente (25.5-46.1  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [152]. Además la capacidad de adsorción de colorantes aniónicos de **123** es similar a la reportada para el quitosano (67-339  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [153-155]. Mostrando que la modificación química con 2-formilbencensulfonato de sodio y posterior entrecruzamiento, no produce una disminución significativa de la capacidad de adsorción de colorantes aniónicos sobre el quitosano.

Los valores del parámetro de equilibrio ( $R_L$ ) obtenidos para todos los colorantes en ambos polianfolitos oscilan entre 0.004 y 0.66. Esto indica que el proceso de adsorción de colorantes catiónicos y aniónicos es energéticamente favorable en ambos polianfolitos.

La Tabla 11 muestra los valores de la constante de Langmuir, la capacidad de la monocapa y el parámetro de equilibrio de cada uno de los colorantes en los adsorbentes estudiados.

**Tabla 11.** Parámetros de Langmuir de los colorantes seleccionados.

Adsorbente	Colorante	$a_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$R_L$
<b>123</b>	BB9	188.68	0.0068	0.9910	0.33
	BR18	344.83	0.005	0.9924	0.43
	DG1	227.27	0.040	0.9933	0.08
	DT86	476.19	0.840	0.9983	0.004
<b>124</b>	BB9	86.21	0.066	0.9946	0.05
	BR18	227.27	0.002	0.9916	0.65
	DG1	68.97	0.014	0.9933	0.20
	DT86	256.41	0.049	0.9910	0.66

La elevada capacidad de adsorción de colorantes aniónicos y catiónicos de estos polianfolitos es debida a la fuerte interacción electrostática con los colorantes. De este modo, la adsorción ocurre a través de la formación de una monocapa donde los colorantes catiónicos o aniónicos se unen electrostáticamente a los grupos sulfonato o amino respectivamente.

### 6.3.4. Adsorción de colorantes en soluciones acuosas

Los resultados de la adsorción de colorantes en soluciones acuosas con una concentración inicial de  $300 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  se muestran en la Figura 78.

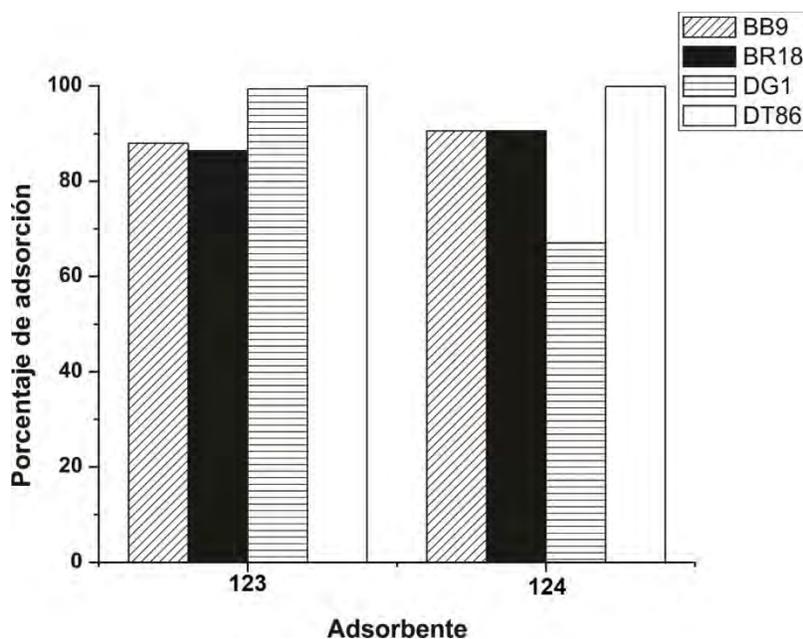


Figura 78. Porcentajes de adsorción de colorantes en solución.

En ambos polianfolitos los colorantes catiónicos fueron adsorbidos en porcentajes cercanos al 90%. La cantidad adsorbida de estos colorantes oscila entre  $55$  y  $60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . También, el colorante **DT86** fue adsorbido en porcentajes superiores al 99%. El porcentaje de adsorción de **DG1** sobre **123** es mayor al 99 % mientras que para **124** es aproximadamente del 67 %. La cantidad adsorbida y los porcentajes de adsorción se muestran en la Tabla 12. La mayor capacidad de adsorción de los polianfolitos para los colorantes aniónicos se debe al carácter básico de su superficie indicado por su  $\text{pH}_{\text{pzc}} > 8.7$ .

**Tabla 12.** Cantidad adsorbida y porcentaje de adsorción de colorantes en soluciones acuosas.

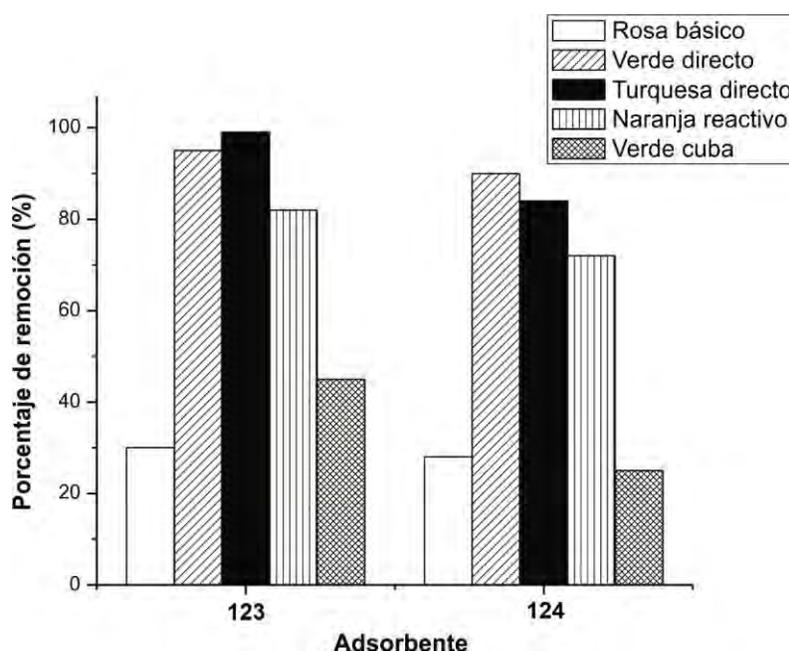
	<b>Colorante</b>	<b>a (mg/g)</b>	<b>% Ads</b>
<b>111</b>	BB9	55.34	87.8
	BR18	56.09	86.3
	DG1	58.71	99.4
	DT86	60.20	99.9
<b>112</b>	BB9	58.82	90.5
	BR18	58.82	90.6
	DG1	40.08	67.1
	DT86	60.16	99.9

De este modo, tanto los colorantes aniónicos como los catiónicos pueden ser adsorbidos en altos porcentajes con ambos polianfolitos. Los dos polianfolitos presentan carácter básico similar en su superficie ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 8.71$  para **123** y  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 8.88$  para **124**) y sus capacidades de adsorción de colorantes catiónicos y aniónicos no difieren significativamente. Sólo se observa una diferencia en la adsorción del colorante **DG1**. El porcentaje de adsorción de este colorante sobre **124** es 32% menor que el observado en **123**. Esto puede ser atribuido a que el polianfolito **124** tiene dos grupos sulfonato sobre un mismo anillo aromático. Lo cual puede generar mayor repulsión hacia el colorante DG1 que también tiene dos grupos sulfonato cercanos espacialmente.

### 6.3.5. Adsorción de colorantes textiles en aguas residuales

La Figura 79 presenta los porcentajes de remoción de colorante en aguas residuales obtenidas de una fábrica textil. Al término del tratamiento por adsorción se observó una disminución en la absorbancia en los efluentes tratados, indicando que los colorantes presentes fueron adsorbidos. Los colorantes que se adsorbieron en mayor cantidad fueron el verde directo, el turquesa directo y el naranja reactivo, obteniéndose porcentajes de adsorción del 90-95%, 84-99% y 72-82% en cada caso. Mientras que el rosa básico se adsorbió únicamente entre un 28-30% y el verde cuba se adsorbió entre un 25-45%. Los resultados muestran que el polianfolito **123** presentó mayores porcentajes de adsorción para todos los colorantes.

Debido al carácter anfófilo de los polielectrolitos obtenidos mediante modificación química del quitosano, estos son capaces de adsorber una mayor variedad de colorantes. Los grupos funcionales presentes en los polianfolitos permitieron remover los colorantes básicos, los cuales poseen carácter catiónico, así como los colorantes directo y reactivo que poseen carácter aniónico. Además, se logró remover colorantes con carácter no iónico como el cuba, el cual puede ser adsorbido mediante el establecimiento de fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno [156]. Sin embargo, estos polielectrolitos sólo adsorbieron los colorantes verde directo, turquesa directo y naranja reactivo en forma significativa. Esto se atribuyó al carácter básico de los polianfolitos.



**Figura 79.** Porcentajes de remoción de colorante en aguas residuales.

### 6.3.6. Mejoramiento de la calidad del agua en aguas residuales tratadas

Las aguas residuales de la industria textil son mezclas que contienen una gran variedad de contaminantes además de los colorantes, los cuales pueden ser sales inorgánicas, surfactantes, agentes reductores, agentes oxidantes y fibras. Estos componentes también pueden ser adsorbidos por los polielectrolitos ya sea mediante atracción electrostática o fuerzas de dispersión.

De este modo, además de la disminución de concentración de colorante en el agua residual, existen otras características que pueden mejorar la calidad del agua. La mejora en

la calidad del agua residual tratada por adsorción fue determinada por comparación del pH, color y sólidos suspendidos (SS) antes y después de la adsorción. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Características de las aguas residuales al final del tratamiento.

Agua residual	Adsorbente	A (u.a)	DQO (mg·dm <sup>-3</sup> )	Color (Pt-Co)	SS (mg·dm <sup>-3</sup> )	pH
<b>Rosa básico</b>	123	0.323	1090	247	9	7.79
	124	0.330	1274	245	9	7.62
<b>Verde directo</b>	123	0.141	684	205	5	9.76
	124	0.315	703	292	9	9.76
<b>Turquesa directo</b>	123	0.074	1153	131	8	9.82
	124	2.464	1256	184	32	9.81
<b>Naranja reactivo</b>	123	0.083	108	148	8	9.12
	124	0.13	174	212	12	9.14
<b>Verde cuba</b>	123	0.064	178	109	7	9.17
	124	0.089	202	112	9	9.13

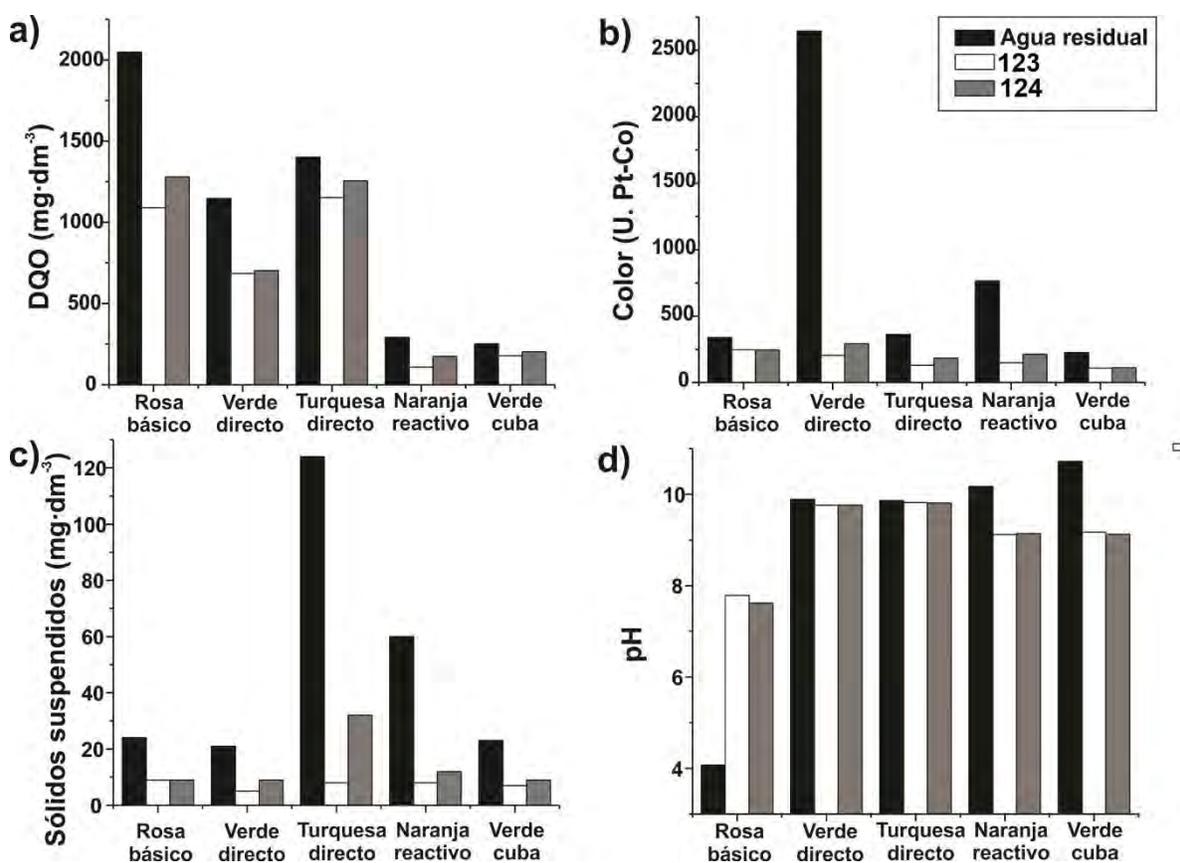
Se observó que además de remover el colorante presente en los efluentes, ambos polielectrolitos mejoraron la calidad del agua a través de los parámetros antes mencionados. Las aguas tratadas presentan características similares con ambos polianfolitos al término del tratamiento. En todos los efluentes se observó una disminución de la DQO al término del tratamiento (véase la Figura 80a), lo cual es debido a la remoción de los colorantes y otras sustancias presentes en las aguas residuales. Para cada una de las aguas residuales los valores más bajos de DQO fueron obtenidos en el tratamiento con **123** como adsorbente. De este modo se logró disminuir la DQO del efluente naranja reactivo en 63.0%. Además, la DQO de rosa básico y verde directo disminuyó en un 46.8% y 40.3% respectivamente. En los efluentes verde cuba y turquesa directo la disminución de la DQO fue menor al 30%.

En todos los casos se observó una disminución del color (véase la Figura 80b). La máxima disminución se observó en las aguas residuales del verde directo y del naranja reactivo, en los cuales el color disminuyó entre un 92-89% y 72-80%. La elevada disminución de color es consecuencia de los altos porcentajes de remoción de colorante. En el turquesa directo la disminución de color fue del 50-64%. Los valores de color para el agua

residual de rosa básico disminuyeron en un 27%. Finalmente, en el verde cuba se observó una disminución del 50% de color.

Además, se observó una disminución en el contenido de sólidos suspendidos en todos los efluentes (véase la Figura 80c). Para el rosa básico la disminución fue del 62%, mientras que para el verde directo fue del 57-76% y para el turquesa directo del 74-93%. En el naranja reactivo la disminución fue del 80-87% y para el verde cuba fue del 61-70%.

Finalmente, para los efluentes verde directo, turquesa directo, naranja reactivo y verde cuba se obtuvo un pH menos básico al final del tratamiento (véase la Figura 80d). En este caso, los grupos ácidos presentes en el anfolito neutralizaron algunos de los componentes básicos presentes en el efluente. En el rosa básico el cual presentaba pH ácido al inicio del tratamiento, se obtuvo un pH final cercano a 7.



**Figura 80.** Mejoramiento de la calidad de las aguas residuales textiles después del tratamiento por adsorción: a) DQO, b) color, c) sólidos suspendidos y d) pH.

### 6.3.7. Desorción de colorantes

Para investigar la posibilidad de reutilizar los polianfolitos **123** y **124** después del proceso de adsorción se realizó un estudio sobre el proceso de desorción de los colorantes BR18 y DG1.

La desorción fue realizada empleando una mezcla de H<sub>2</sub>O/EtOH (1:1) como medio de extracción. Los resultados mostraron que para llevar a cabo la desorción de los colorantes **BR18** y **DG1** se requieren condiciones fuertemente ácidas (pH=2) o básicas (pH=12) respectivamente. Además, se observó que el tratamiento sólo con agua o sólo con EtOH no fue capaz de desorber los colorantes adsorbidos en **123** y **124** y que el pH del medio juega un papel importante durante la desorción. Esto confirma que la adsorción de los colorantes catiónicos y aniónicos ocurre mediante intercambio iónico o atracción electrostática (43). De este modo, la adsorción de colorantes catiónicos y aniónicos sobre los polianfolitos **123** y **124** involucra un proceso de quimisorción difícil de revertir.

Bajo las condiciones de desorción empleadas fue posible desorber un máximo de 19.60 mg g<sup>-1</sup> de **BR18** y 45.18mg g<sup>-1</sup> de **DG1**. Estos valores representan un 7.2 y 22.1% del colorante adsorbido. Para ello fue necesario emplear un volumen 7 veces mayor de líquido que el volumen de agua tratado inicialmente. Por lo tanto, la reusabilidad de estos materiales es poco viable. Sin embargo, considerando que los polianfolitos **123** y **124** fueron obtenidos a partir de un producto considerado como desecho, puede resultar económicamente viable desecharlos después de su uso.

### 6.4. Conclusiones

Empleando polianfolitos obtenidos por modificación química del quitosano es posible remover colorantes básicos, directos, reactivos y cuba presentes en soluciones acuosas y en aguas residuales del proceso de teñido. Los porcentajes de adsorción son superiores al 90% en la mayoría de los casos. Ambos polianfolitos tienen alta capacidad de adsorción de colorantes textiles y superan los valores reportados para diferentes polielectrolitos comerciales. De este modo es posible obtener adsorbentes semisintéticos a partir de un producto de desecho como es el quitosano. Se observó que la modificación química realizada no afecta la capacidad natural del quitosano para adsorber colorantes aniónicos, sino que le permite además adsorber altas concentraciones de colorantes de tipo catiónico.

## REFERENCIAS

1. Dobrynin, A.V., Rubinstein, M. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30(11)*, 1049-1118.
2. Eisenberg, A., Rinaudo, M. *Polym. Bull.* **1990**, *24(6)*, 671-675.
3. Koetz, J., Kosmella, S. *Polyelectrolytes and nanoparticles*. Ed. Springer, U.S.A., **2007**; p. 45.
4. Bolto, B., Gregory, J. *Water Res.* **2007**; *41(11)*, 2301-2324.
5. Laschewsky, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17(2)*, 56-63.
6. Allcock, H.R., Hofmann, M.A., Ambler, C.M., Lvov, S.N., Zhou, X.Y., Chalkova E., Weston, J. *J. Membr. Sci.* **2002**, *201(1)*, 47-54.
7. Hickner, M.A., Ghassemi, H., Kim, Y.S., Einsla, B.R., McGrath, J.E. *Chem. Rev.* **2004**, *104(10)*, 4587-4612.
8. Roh, S.C., Hong, J.H., Kim, C.K. *Macromol. Res.* **2012**, *20(2)*, 197-204.
9. Palencia, M., Rivas, B., Pereira, E. *Polym. Bull.* **2011**, *67(7)*, 1123-1138.
10. Popa, A., Muntean, S.G., Paska, O.M., Iliescu, S., Ilia, G., Zhang, Z. *Polym. Bull.* **2011**, *66(3)*, 419-432.
11. Caldera-Villalobos, M., Peláez-Cid, A.A., Herrera-González, A.M. *J. Environ. Manage.* **2016**, *177*, 65-73.
12. Kabiri, K., Zohuriaan-Mehr, M., Mirzadeh, H., Kheirabadi, M. *J. Polym. Res.* **2010**, *17(2)*, 203-212.
13. Krul, L., Nareiko, E., Matusевич, Y.I., Yakimtsova, L., Matusевич, V., Seeber, W. *Polym. Bull.* **2000**, *45(2)*, 159-165.
14. Cölfen, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22(4)*, 219-252.
15. Zayas, T., Percino, M., Cardoso, J., Chapela, V. *Polymer.* **2000**, *41(14)*, 5505-5512.
16. Moszner, N., Zeuner, F., Pfeiffer, S., Schurte, I., Rheinberger, V., Drache, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *286(4)*, 225-231.
17. García-Serrano, J., Pal, U., Herrera, A.M., Salas, P., Angeles-Chavez, C. *Chem. Mater.* **2008**, *20(16)*, 5146-5153.
18. Ocampo-Fernández, M., Herrera, A.M., Méndez-Bautista, T., García-Serrano, J. *Superficies y vacío.* **2009**, *22*, 6-10.
19. Choi, S.H, Nho, Y.C. *Korean J. Chem. Eng.* **1999**, *16(6)*, 725-730.
20. Pu, H., Wu, J., Wan, D., Chang, Z. *J. Membr. Sci.* **2008**, *322(2)*, 392-399.

21. Goh, Y.T., Patel, R., Im, S.J., Kim, J.H., Min, B.R. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*(2), 518-522.
22. Rozenberg, B., Tenne, R. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*(1), 40-112.
23. Note, C., Koetz, J., Kosmella, S., Tiersch, B. *Colloid Polym. Sci.* **2005**, *283*(12), 1334-1342.
24. Zhang, A.Q., Cai, L.J., Sui, L., Qian, D.J., Chen, M. *Polym Rev.* **2013**, *53*(2), 240-276.
25. Sau, T.K., Murphy, C.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(28), 8648-8649.
26. Sau, T.K., Rogach, A.L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*(16), 1781-804.
27. Herrera-González, A.M., García-Serrano, J., Caldera-Villalobos, M. *J. Appl. Polym Sci.* **2018**, *135*, 45888.
28. Huang, H., Yang, X. *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*(15), 2627-2631.
29. Bhumkar, D.R., Joshi, H.M., Sastry, M., Pokharkar, V.B. *Pharm. Res.* **2007**, *24*(8), 1415-1426.
30. Du Y, Luo X-L, Xu J-J, Chen H-Y. *Bioelectrochemistry.* **2007**, *70*(2), 342-347.
31. Huang, H., Yang, X. *Biomacromolecules.* **2004**, *5*(6), 2340-2346.
32. Wei, D., Qian, W. *Colloid Surf. B.* **2008**, *62*(1), 136-142.
33. Wei, D., Sun, W., Qian, W., Ye, Y., Ma, X. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*(17), 2375-2382.
34. Twu, Y.K., Chen, Y.W, Shih, C.M. *Powder Technol.* **2008**, *185*(3), 251-257.
35. Adlim, M., Bakar, M.A., Liew, K.Y., Ismail, J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *212*(1), 141-149.
36. Zain, N.M., Stapley, A., Shama, G. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 195-202.
37. Zhang, Q., Zhai, M., Peng, J., Hao, Y., Li, J. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* **2012**, *286*, 334-340.
38. Leiva, A., Bonardd, S., Pino, M., Saldías, C., Kortaberria, G., Radić, D. *Eur. Polym. J.* **2015**, *68*, 419-431.
39. Tiwari, A.D., Mishra, A.K., Mishra, S.B., Kuvarega, A.T., Mamba, B.B. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*(2), 1402-1407.
40. Szyguła, A., Guibal, E., Palacín, M.A., Ruiz, M., Sastre, A.M. *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*(10), 2979-2986.

41. Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P. *J. Environ. Manage.* **2012**, *93(1)*, 154-168.
42. Aravind, U.K., George, B., Baburaj, M.S., Thomas, S., Thomas, A.P., Aravindakumar, C.T. *Desalination*. **2010**, *252(1-3)*, 27-32.
43. Wang, L., Zhang, J., Wang, A. *Desalination*. **2011**, *266(1)*, 33-39.
44. Joo, J.B., Park, J., Yi, J. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168(1)*, 102-107.
45. Batmaz, R., Mohammed, N., Zaman, M., Minhas, G., Berry, R.M., Tam, K.C. *Cellulose*. **2014**, *21(3)*, 1655-1665.
46. Blackburn, R.S. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38(18)*, 4905-4909.
47. Chowdhury, A.N., Jesmeen, S.R., Hossain, M.M. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15(11)*, 633-638.
48. Taleb, M.F.A., El-Mohdy, H.A., El-Rehim, H.A. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168(1)*, 68-75.
49. Peyratout, C., Donath, E., Daehne, L. *J. Photochem. Photobiol., A*. **2001**, *142(1)*, 51-57.
50. Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331(1)*, 32-39.
51. Mahmoodi, N.M., Salehi, R., Arami, M., Bahrami, H. *Desalination*. **2011**, *267(1)*, 64-72.
52. Bajpai, S., Chand, N., Mahendra, M. *Int. J. Environ. Sci.* **2012**, *2(3)*, 1609-1624.
53. Panic, V.V., Madzarevic, Z.P., Volkov-Husovic, T., Velickovic, S.J. *Chem. Eng. J.* **2013**, *217*, 192-204.
54. Li, Q., Yue, Q.Y., Su, Y., Gao, B.Y., Fu, L. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147(1)*, 370-380.
55. Kaner, D., Saraç, A., Şenkal, B. *Environ. Geochem. Health*. **2010**, *32(4)*, 321-325.
56. Liu, C.H., Wu, J.S., Chiu, H.C., Suen, S.Y., Chu, K.H. *Water Res.* **2007**, *41(7)*, 1491-1500.
57. Li, S. *Bioresource Technol.* **2010**, *101(7)*, 2197-2202.
58. Coşkun, R., Delibaş, A. *Polym. Bull.* **2012**, *68(7)*, 1889-1903.
59. Dumur, F., Guerlin, A., Dumas, E., Bertin, D., Gignes, D., Mayer, C.R. *Gold Bulletin*. **2011**, *44(2)*, 119-137.
60. Nichick, M.N., Voitekhovich, S.V., Lesnyak, V., Matulis, V.E., Zheldakova, R.A., Lesnikovich, A.I., Ivashkevich, O.A. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, *115(34)*, 16928-16933.

61. Nichick, M.N., Voitekhovich, S.V., Shavel, A., Lesnikovich, A.I., Ivashkevich, O.A. *Polyhedron*. **2009**, *28(14)*, 3138-3142.
62. Vasimalai, N., John, S.A. *Biosens. Bioelectron*. **2013**, *42*, 267-272.
63. Kamata, K., Takahashi, M., Terajima, K., Nishijima, M. *Analyst*. **1995**, *120(11)*, 2755-2758.
64. Guerrero, M., García-Antón, J., Tristany, M., Pons, J., Ros, J., Philippot K, Lecante, P., Chaudret, B. *Langmuir*. **2010**, *26(19)*, 15532-15540.
65. Chi, H., Liu, B., Guan, G., Zhang, Z., Han, M.Y. *Analyst*. **2010**, *135(5)*, 1070-1075.
66. Rucareanu, S., Gandubert, V.J., Lennox, R.B. *Chem. Mater*. **2006**, *18(19)*, 4674-4680.
67. Shang, Y., Gao, D., Wu, F., Wan, X. *Microchim Acta*. **2013**, *180(13-14)*, 1317-1324.
68. Cui, H., Wang, W., Duan, C.F., Dong, Y.P., Guo, J.Z. *Chem. Eur. J*. **2007**, *13(24)*, 6975-6984.
69. Borase, H.P., Patil, C.D., Salunkhe, R.B., Suryawanshi, R.K., Salunke, B.K., Patil, S.V. *Biotechnol. Appl. Biochem*. **2015**, *62(5)*, 652-662.
70. Polavarapu, L., Xu, Q.H. *Nanotechnology*. **2008**, *19(7)*, 075601.
71. Lokesh, K., Shivaraj, Y., Dayananda, B., Chandra, S. *Bioelectrochem*. **2009**, *75(2)*, 104-109.
72. Youk, J.H., Locklin. J., Xia. C., Park. M.K., Advincula, R. *Langmuir*. **2001**, *17(15)*, 4681-4683.
73. Li, X., Li, Y., Tan, Y., Yang, C., Li, Y. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, *108(17)*, 5192-5199.
74. Kannan, P., John, S.A. *Nanotechnology*. **2008**, *19(8)*, 085602.
75. Behera, M., Ram, S. *Appl. Nanosci*. **2014**, *4(2)*, 247-254.
76. Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Wang, X., Ding, S. *Mater. Chem. Phys*. **2005**, *94(2)*, 449-453.
77. Morales, B.E., Gamboa S, Pal U, Guardián R, Acosta D, Magaña C, Mathew, X. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2010**, *35(9)*, 4215-4221.
78. Li, Y., Boone, E., El-Sayed, M.A. *Langmuir*. **2002**, *18(12)*, 4921-4925.
79. Teranishi, T., Miyake, M. *Chem. Mater*. **1998**, *10(2)*, 594-600.
80. Gurav, P., Naik, S.S., Ansari, K., Srinath, S., Kishore, K.A., Setty, Y.P., Sonawane, S. *Colloid Surface A*. **2014**, *441*, 589-597.

81. Gual, A., Delgado, J.A., Godard, C., Castellón, S., Curulla-Ferré, D., Claver, C. *Top. Catal.* **2013**, *56(13-14)*, 1208-1219.
82. Osuna J, de Caro D, Amiens C, Chaudret B, Snoeck E, Respaud M, Broto, J.M., Fert, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100(35)*, 14571-14574.
83. Carriedo, G.A., Fernández-Catuxo, L., Alonso, F.J.G., Elipe, P.G., González, P.A., Sánchez. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59(12)*, 1879-1885.
84. Herrera-González, A.M., Caldera-Villalobos, M., García-Serrano J, Peláez-Cid. A-A. *Des. Monomer Polym.* **2016**, *19(4)*, 330-339.
85. Niu, P., Kang, J., Tian, X., Song, L., Liu, H., Wu, J., Wenquan, Y., Chang, J. *J. Org. Chem.* **2014**, *80(2)*, 1018-1024.
86. Carriedo, G.A., Fernández-Catuxo. L., García-Alonso, F.J., Gómez-Elipe, P., González, P.A., Sánchez, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59(12)*, 1879-1885.
87. Martins Alho, M.A., Moglioni, A.G., Brousse, B., Moltrasio, G.Y., D'Accorso, N.B. *Arkivoc.* **2000**, *4*, 627-640.
88. Rouge, P.D., Brousse, B.N., Moglioni, A.G., Cozzi, G.A., Alvarez-Larena, A., D'Accorso, N., Moltrasio, G.Y. *Arkivoc.* **2005**, *12*, 8-21.
89. Chufán, E.E., Pedregosa. J.C., Borrás. J. *Vib. Spectrosc.* **1997**, *15(2)*, 191-199.
90. Raveendran, P., Fu, J., Wallen, S.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125(46)*, 13940-13941.
91. Nadagouda, M.N., Varma, R.S. *Green Chem.* **2008**, *10(8)*, 859-862.
92. Shervani, Z., Yamamoto, Y. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346(5)*, 651-658.
93. Park, Y., Hong, Y.N., Weyers, A., Kim, Y.S., Linhardt, R.J. *IET Nanobiotechnol.* **2011**, *5(3)*, 69-78.
94. Zhang, A.Q., Cai, L.J., Sui, L., Qian, D.J., Chen, M. *Polym. Rev.* **2013**, *53(2)*, 240-276.
95. Tian, N., Ni, X., Shen, Z. *React. Funct. Polym.* **2016**, *101*, 39-46.
96. Vigneshwaran, N., Nachane, R.P., Balasubramanya, R.H., Varadarajan, P.V. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341(12)*, 2012-2018.
97. El-Rafie, M.H., El-Naggar, M.E., Ramadan, M.A., Fouda, M.M.G., Al-Deyab, S.S., Hebeish, A. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86(2)*, 630-635.
98. Nath, S., Kaittanis, C., Tinkham, A., Perez, J.M. *Anal. Chem.* **2008**, *80(4)*, 1033-1038.
99. Ma, Y., Li, N., Yang, C., Yang, X. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382(4)*, 1044-1048.

100. Kemp, M.M., Kumar, A., Mousa, S., Park, T.J., Ajayan, P., Kubotera, N., Mousa, S.A., Linhardt, R.J. *Biomacromolecules*. **2009**, *10*(3), 589-595.
101. Cai, J., Kimura, S., Wada, M., Kuga, S. *Biomacromolecules*. **2008**, *10*(1), 87-94.
102. Pal, A., Esumi, K., Pal, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*(2), 396-401.
103. Abdel-Halim, E.S., Al-Deyab, S.S. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*(4), 1615-1622.
104. Hebeish, A.A., El-Rafie, M.H., Abdel-Mohdy, F.A., Abdel-Halim, E.S., Emam, H.E. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*(3), 933-941.
105. Chen, J., Wang, J., Zhang, X., Jin, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*(2-3), 421-424.
106. Kean, T., Thanou, M. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2010**, *62*(1), 3-11.
107. Borsagli, F.G.L., Mansur, A.P., Chagas, P., Oliveira, L.C.A., Mansur, H.S. *React. Funct. Polym.* **2015**, *97*, 37-47.
108. An, B., Jung, K.Y., Zhao, D., Lee, S.H., Choi, J.W. *React. Funct. Polym.* **2014**, *85*, 45-53.
109. Bhattarai, N., Gunn, J., Zhang, M. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2010**, *62*(1), 83-99.
110. Tan, H., Chu, C.R., Payne, K.A., Marra, K.G. *Biomaterials*. **2009**, *30*(13), 2499-2506.
111. Wang, P., Ma, Q., Hu, D., Wang, L. *React. Funct. Polym.* **2015**, *91*, 43-50.
112. Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*(7), 641-678.
113. McDonagh, B.H., Volden, S., Lystvet, S.M., Singh, G., Ese, M.H.G., Ryan, J.A., Lindgren, M., Sandvig, M. *Nanoscale*. **2015**, *7*(17), 8062-8070.
114. Lystvet, S.M., Volden, S., Singh, G., Yasuda, M., Halskau, Ø., Glomm, W.R. *RSC Adv.* **2013**, *3*(2), 482-495.
115. Feng, D.Q., Liu, G., Zheng, W., Liu, J., Chen, T., Li, D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*(30), 8557-8559.
116. Selvakannan, P.R., Mandal, S., Phadtare, S., Gole, A., Pasricha, R., Adyanthaya, S.D., Sastry, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269*(1), 97-102.
117. Wangoo, N., Bhasin, K.K., Mehta, S.K., Suri, C.R. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *323*(2), 247-254.
118. Selvakannan, P.R., Swami, A., Srisathiyanarayanan, D., Shirude, P.S., Pasricha, R., Mandale, A.B., Sastry, M. *Langmuir*. **2004**, *20*(18), 7825-7836.
119. Roy, B., Saha, A., Nandi, A.K. *Analyst*. **2011**, *136*(1), 67-70.

120. Kemp, M.M., Kumar, A., Mousa, S., Dyskin, E., Yalcin, M., Ajayan, P., Lindhart, R.J., Mousa, S.A. *Nanotechnology*. **2009**, *20(45)*, 455104.
121. Travan, A., Pelillo, C., Donati, I., Marsich, E., Benincasa, M., Scarpa, T., Semeraro, S., Turco, G., Gennero, R., Paoletti, S. *Biomacromolecules*, **2009**, *10(6)*, 1429-1435.
122. Amiji, M.M. *Colloid Surface B*. **1998**, *10(5)*, 263-271.
123. Pokatilov, F.A., Kizhnyaev, V.N. *Polym. Sci. Ser., A*. **2012**, *54(11)*, 894-899.
124. Annenkov, V.V., Kruglova, V.A. *Polym. Sci. USSR*. **1991**, *33(10)*, 1922-1927.
125. Çelik, S.Ü., Bozkurt, A. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44(1)*, 213-218.
126. Voitekhovich, S.V., Lesnyak, V., Gaponik, N., Eychmüller, A. *Small*. **2015**, *11(43)*, 5728-5739.
127. Caldera-Villalobos, M., Herrera-González, A.M., García-Serrano, J., Martins-Alho M.A., Montalvo-Sierra, M.I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133(31)*, 43773.
128. Song, M.K., Li, H., Li, J., Zhao, D., Wang, J., Liu, M. *Adv. Mater.* **2014**, *26(8)*, 1277-1282.
129. Li, J., Wang, J., Chen, X., Lv, Z., Chen, T., Wang, T. *Solid State Ionics*. **2014**, *255*, 128-134.
130. Sinirlioglu, D., Muftuoglu, A.E., Bozkurt, A. *J. Polym. Res.* **2013**, *20(9)*, 242.
131. Sinirlioglu, D., Celik, S.U., Muftuoglu, A.E., Bozkurt, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131(7)*, 40107.
132. Sinirlioglu, D., Celik, S.U., Muftuoglu, A.E., Bozkurt, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215(3)*, 269-279.
133. Sinirlioglu, D., Muftuoglu, A.E., Bozkurt, A. *J. Polym. Res.* **2014**, *21(8)*, 526.
134. Martins Alho, M.A., Grassi, D., Cirelli, A.F., D'Accorso, N.B. *Environ. Chem. Letter.* **2009**, *7(3)*, 271-275.
135. Yan, S., Zhao, M., Lei, G., Wei, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125(1)*, 382-389.
136. Igrunova, A.V., Sirotkin, N.V., Uspenskaya, M.V. *Russ. J. Appl. Chem.* **2001**, *74(5)*, 818-821.
137. Kizhnyaev VN, Krakhotkina EA, Petrova TL, Ratovskii GV, Tyukalova OV, Pokatilov FA, Smirnov, A.I. *Polym. Sci. Ser., B*. **2010**, *52(7)*, 480-486.
138. Taden, A., Tait, A.H., Kraft, A. *J. Polym. Sci., A*. **2002**, *40(23)*, 4333-4343.
139. Chen, Y., He, M., Wang, C., Wei, Y. *J. Mater. Chem. A*. **2014**, *2(27)*, 10444-10453.

140. Zhang, Y., Chen, Y., Wang, C., Wei, Y. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 276, 129-137.
141. Piergiovanni, P.R. *J. Chem. Educ.* **2014**, 91(4), 560-565.
142. Bajpai, S.K., Chand, N., Mahendra, M. *Int. J. Environ. Sci.* **2012**, 2(3), 1609-1624.
143. Kaner, D., Saraç, A., Şenkal, B.F. *Environ. Geochem. Health.* **2010**, 32(4), 321-325.
144. Peláez Cid, A.A., Vázquez Barranco, A., Herrera González, A.M. *Adv. Mater. Res.* **2014**. 976, 207-211.
145. Mourya, V.K., Inamdar, N.N. *React. Funct. Polym.* **2008**, 68(6), 1013-1051.
146. Popuri, S.R., Vijaya, Y., Boddu, V.M., Abburi, K. *Bioresour. Technol.* **2009**, 100(1), 194-199.
147. Wan, M.W., Kan, C.C., Rogel, B.D., Dalida, M.L.P. *Carbohydr. Polym.* **2010**, 80(3), 891-899.
148. Schmuhl, R., Krieg, H.M., Keizer, K. *Water, S.A.* **2001**, 27(1), 1-8.
149. Crini, G. *Biores. Technol.* **2006**, 97(9), 1061-1085.
150. Faria, P., Orfao, J., Pereira, M. *Water Res.* **2004**, 38(8), 2043-2052.
151. Li, Q., Yue, Q.Y., Su, Y., Gao, B.Y., Fu, L. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 147(1), 370-380.
152. Liu, C.H., Wu, J.S., Chiu, H.C., Suen, S.Y., Chu, K.H. *Water Res.* **2007**, 41(7), 1491-1500.
153. Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 286(1), 36-42.
154. Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. *J. Hazard. Mater.* **2001**, 81(1), 167-177.
155. Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. *J. Hazard. Mater.* **2000**, 73(1), 63-75.
156. Blackburn, R.S. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(18), 4905-4909.

## ANEXOS

### Espectros de FT-IR

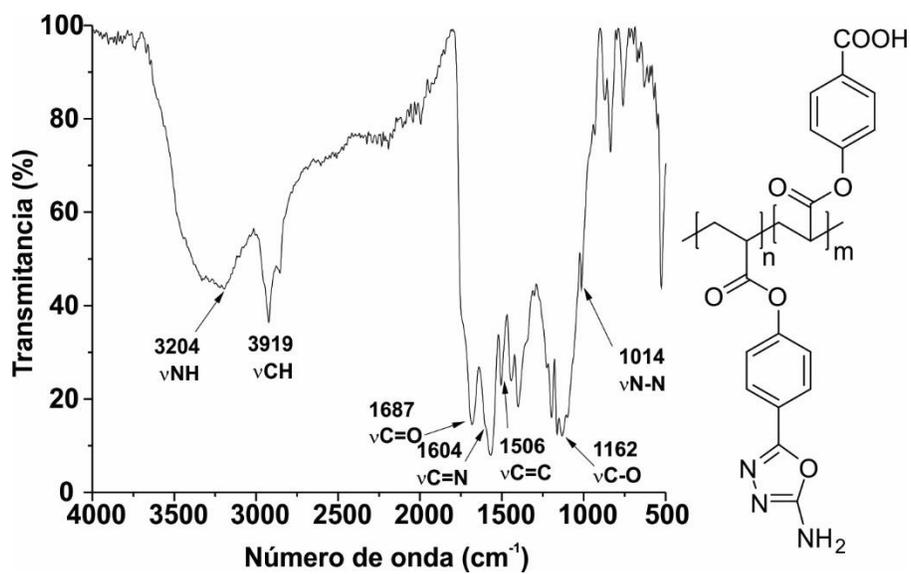


Figura 81. Espectro de FT-IR de 85.

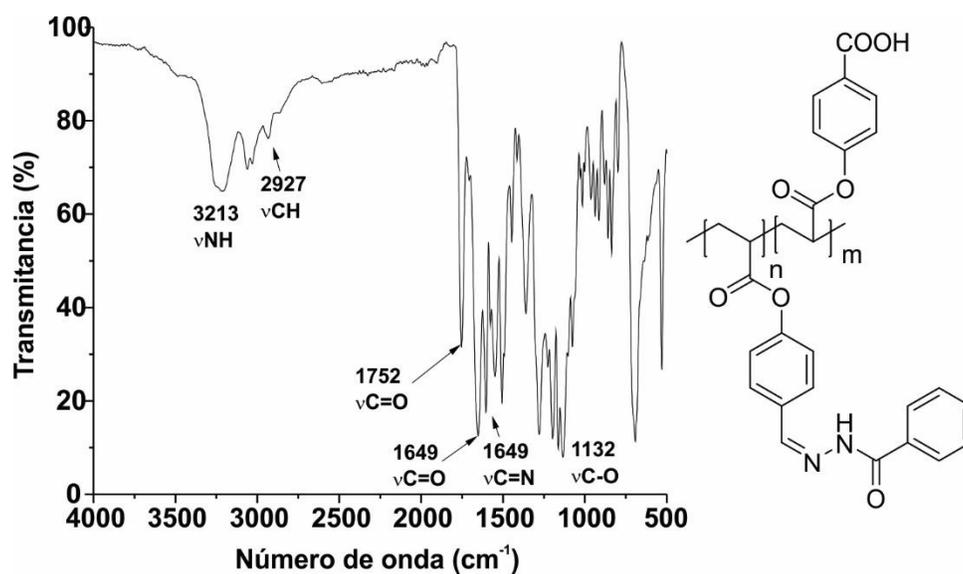


Figura 82. Espectro de FT-IR de 86.

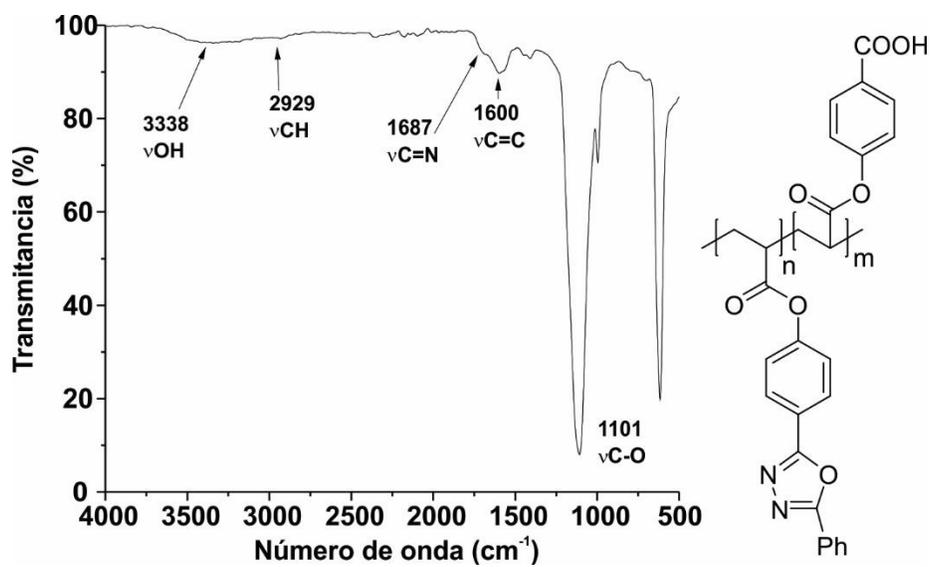


Figura 83. Espectro de FT-IR de 87.

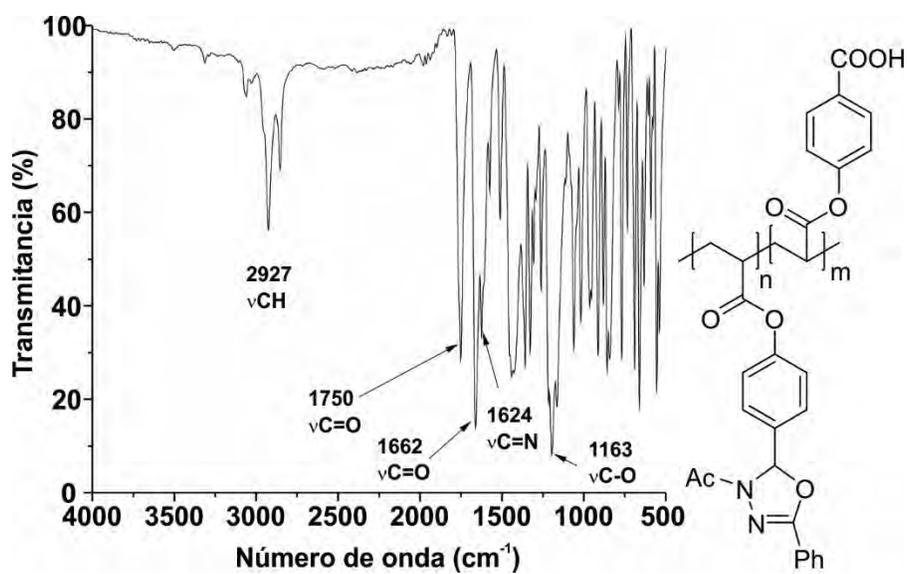


Figura 84. Espectro de FT-IR de 88.

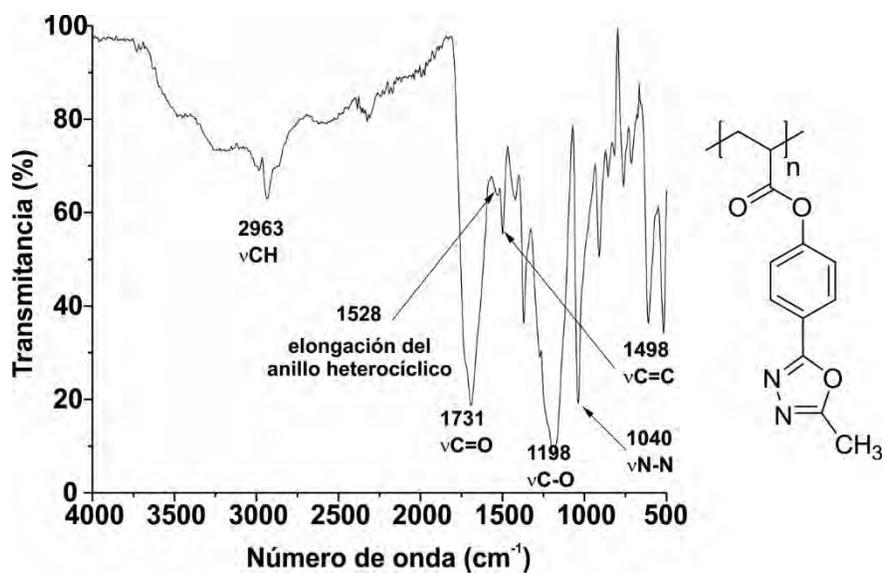


Figura 85. Espectro de FT-IR de 89.

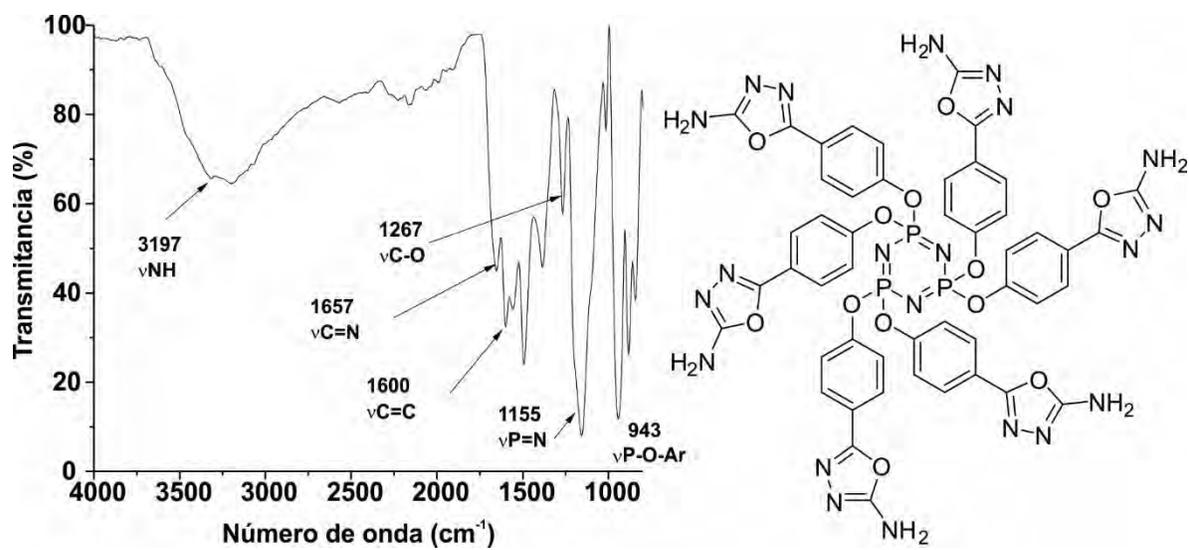


Figura 86. Espectro de FT-IR de 91.

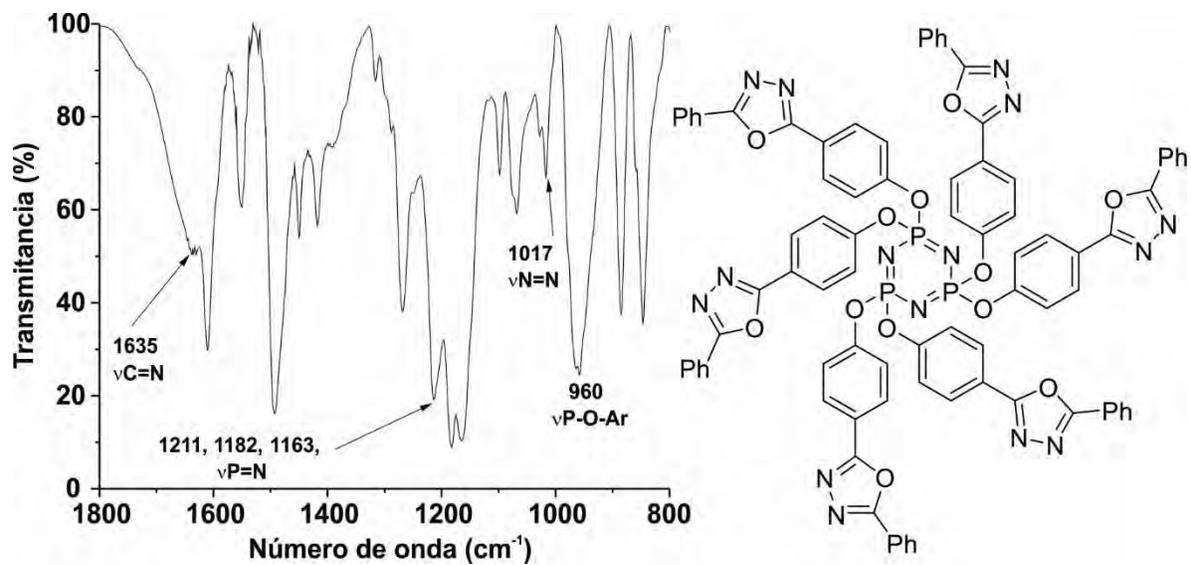


Figura 87. Espectro de FT-IR de 94.

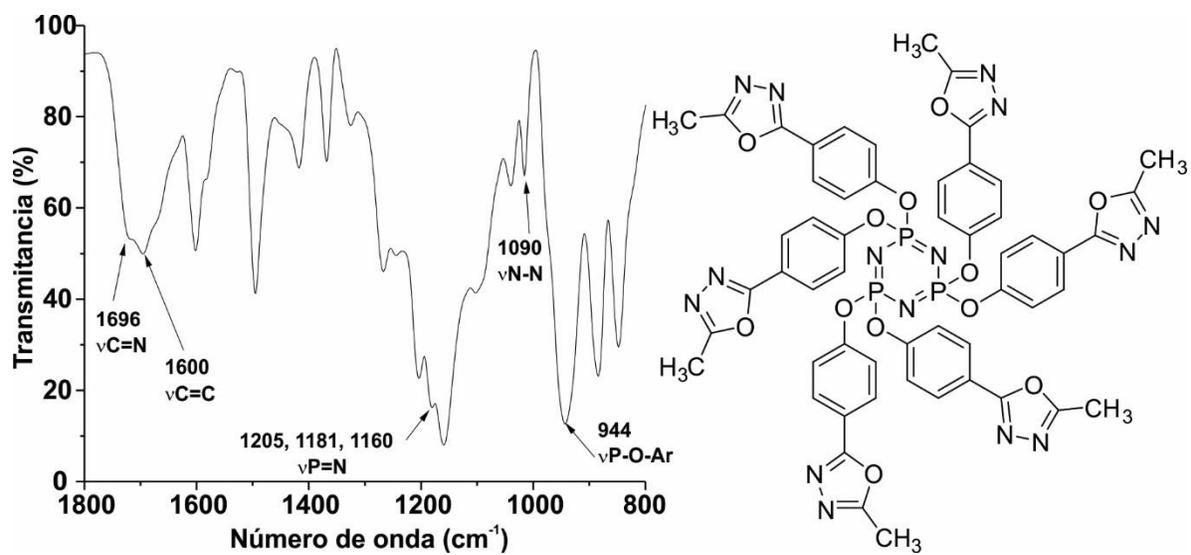


Figura 88. Espectro de FT-IR de 95.

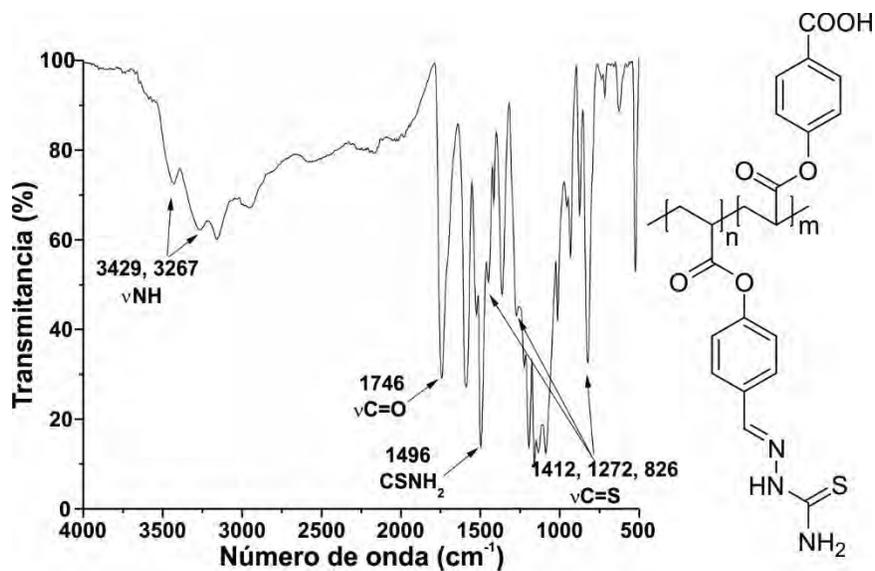


Figura 89. Espectro de FT-IR de 96.

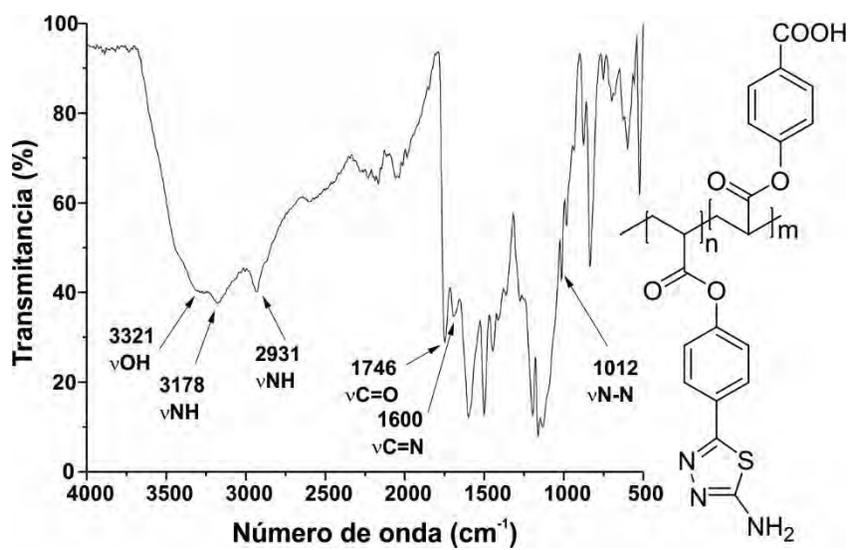


Figura 90. Espectro de FT-IR de 97.

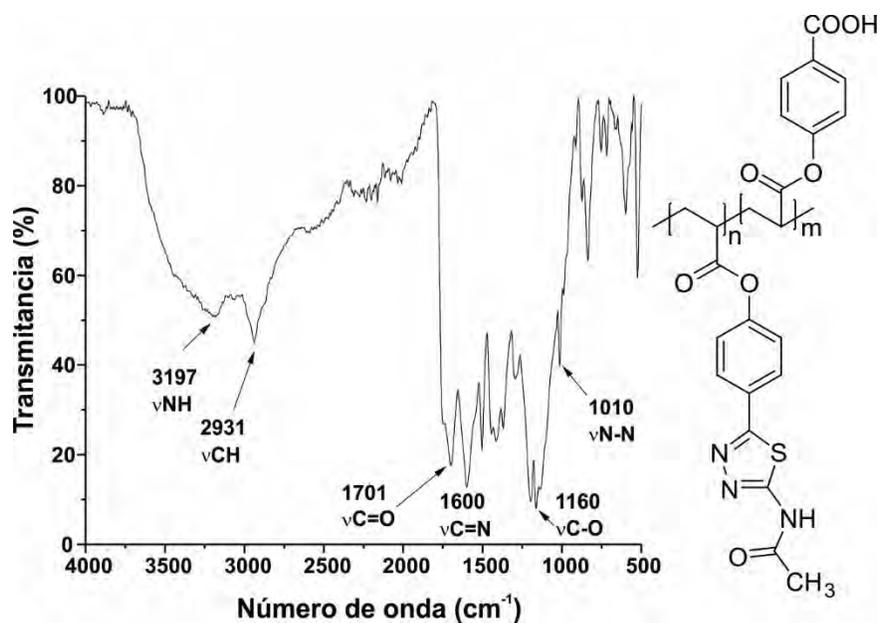


Figura 91. Espectro de FT-IR de 98.

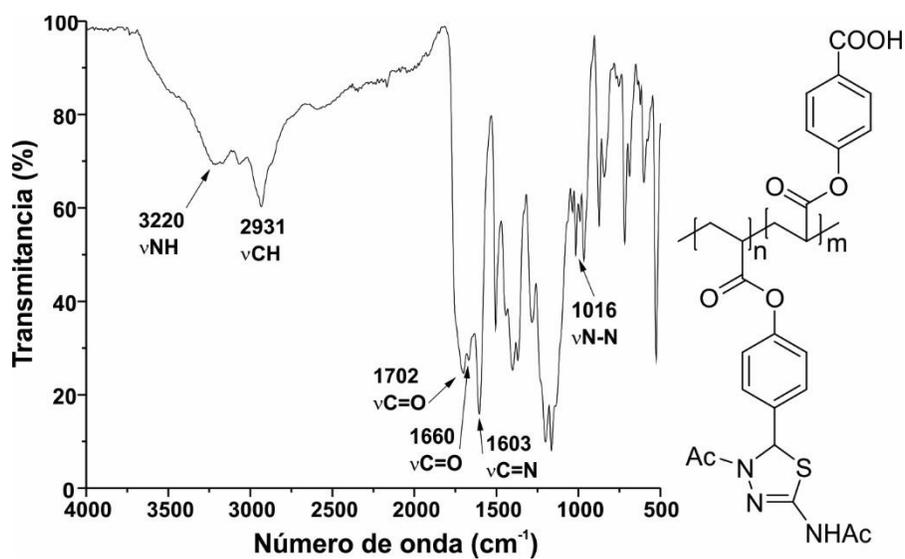


Figura 92. Espectro de FT-IR de 99.

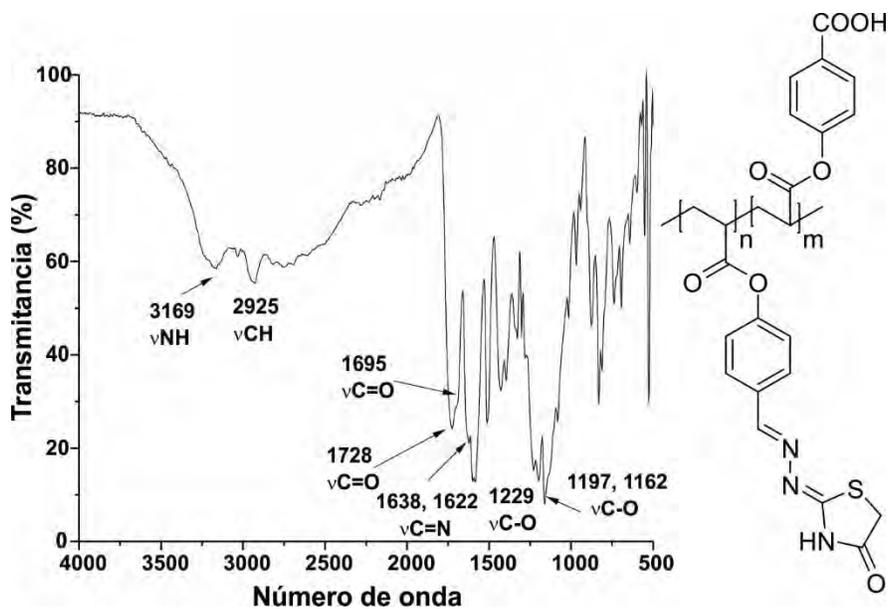


Figura 93. Espectro de FT-IR de 100.

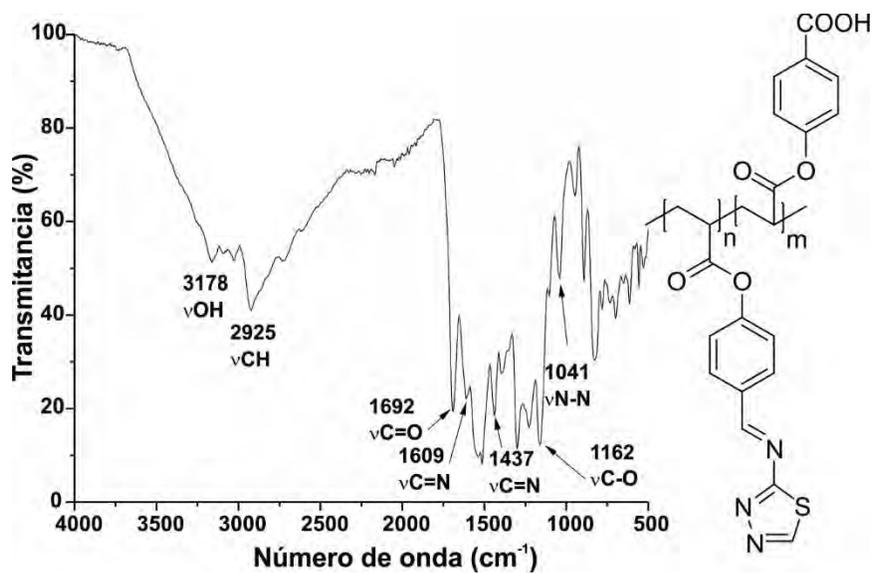


Figura 94. Espectro de FT-IR de 101.

**ANEXO II.**

**Portadas de artículos publicados**



## Research article

# Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite

Ana María Herrera-González<sup>a,\*</sup>, Martín Caldera-Villalobos<sup>b</sup>, Alejandra-Alicia Peláez-Cid<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Polímeros, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Colonia Carboneras, C.P.42184, Mineral de la Reforma Hidalgo, Hidalgo, Mexico

<sup>b</sup> Doctorado en Ciencias de los Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Colonia Carboneras, C.P.42184, Mineral de la Reforma Hidalgo, Hidalgo, Mexico

<sup>c</sup> Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio ING1, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Mexico

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Adsorption  
Dyes  
Activated carbon  
Polyelectrolyte  
Composite

## ABSTRACT

Activated carbon is one of the most studied materials for the adsorption of textile dyes. The adsorptive properties of this material are a result of its high specific surface area and some of the functional groups acquired during the chemical activation. This work reports the preparation of a composite material using CarZN400 activated carbon and polyelectrolyte poly(VPA-co-TEGDMA). The adsorptive properties of the material obtained are a result of the combination of the high specific surface area of the carbon and the ionic exchange capability of the polyelectrolyte. The covering of the surface of activated carbon with poly(VPA-co-TEGDMA) allowed to obtain a composite material (CarZN400C) with greater adsorption capacity for cationic dyes compared to the carbon. The adsorption isotherms of the dyes fit Langmuir's model, and the adsorptive capacities for cationic dyes for CarZN400C ranged between 222 and 416 mg/g. The kinetic study showed that the adsorption of basic and acid dyes fit the pseudo-second order kinetic model. CarZN400C also exhibited the ability to adsorb textile dyes present in wastewater. It was observed that, when making a previous treatment of the wastewater using coagulation-flocculation followed by adsorption using CarZN400C, it was possible to obtain removal percentages of color close to 100%. The wastewaters treated by coagulation-flocculation and adsorption improved their quality by decreasing the value for COD.

## 1. Introduction

Activated carbon is one of the most studied materials for the adsorption of textile dyes. As well as being highly efficient, activated carbon is an economically accessible material because it can be prepared using vegetable residues which are rich in cellulose and lignin. The study of the obtaining of activated carbons from different vegetable residues such as broccoli stem, prickly pear peel, white sapote seeds (Peláez Cid et al., 2016b), and agave fiber (Peláez Cid et al., 2016a) has been reported. These activated carbons have proven highly effective in the removal of textile dyes in aqueous solutions and wastewater. They can also be prepared from low-cost easily attainable raw materials in Mexico.

The properties of activated carbon such as its large specific surface area and its chemical stability make this material an interesting substrate for the preparation of different composite materials. Diverse authors have studied the obtaining of composites based on activated

carbon with different disperse phases such as magnetite (Nethaji et al., 2013), titanium oxide (Tryba et al., 2003), (Zhu and Zou, 2009), (Puma et al., 2008), ruthenium oxide (Yue-feng et al., 2007), nickel hydroxide (Huang et al., 2007), metallic nanoparticles (Pérez Cadenas et al., 2006), and polymers (Kim et al., 2011), (Qin et al., 2008). The methods of preparation of composite materials based on activated carbon are very diverse, and they include the covering by immersion (Sun et al., 2013), precipitation (Oliveira et al., 2002), MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) (Zhang et al., 2005), impregnation (Zhang et al., 2007b), coprecipitation (Shao et al., 2012), sol-gel (Li et al., 2007), etc. These composites are applicable in photocatalysis (Gamage McEvoy et al., 2014), supercapacitors (Kim and Kim, 2015), removal of metallic ions (Fang et al., 2007), etc.

Regardless of the large amount of possible applications they may have, composites based on activated carbon have not been thoroughly studied in the removal of textile dyes. Yang et al. report the removal of methylene blue using an activated carbon and magnetite composite

\* Corresponding author. Tel.: +52 771 7172000, ext. 2281.

E-mail addresses: [mherrera@uaeh.edu.mx](mailto:mherrera@uaeh.edu.mx), [anamhg\\_1@hotmail.com](mailto:anamhg_1@hotmail.com) (A.M. Herrera-González), [martin\\_caldera@uaeh.edu.mx](mailto:martin_caldera@uaeh.edu.mx) (M. Caldera-Villalobos), [alalpeci@hotmail.com](mailto:alalpeci@hotmail.com) (A.-A. Peláez-Cid).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.012>

Received 19 July 2018; Received in revised form 30 December 2018; Accepted 4 January 2019  
0301-4797/ © 2019 Published by Elsevier Ltd.

## Removal of textile dyes in wastewater using polyelectrolytes containing tetrazole groups

Martín Caldera-Villalobos<sup>\*</sup>, Alejandra-Alicia Peláez-Cid<sup>\*\*</sup>, Miriam-Amelia Martins-Alho<sup>\*\*\*</sup>,  
and Ana-María Herrera-González<sup>\*\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Doctorado en Ciencias de los Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Colonia Carboneras, C.P.42184, Mineral de la Reforma Hidalgo, Hidalgo, México

<sup>\*\*</sup>Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio ING1, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, México

<sup>\*\*\*</sup>Cátedra de Química Orgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Avenida Paseo Colón 850, CABA, Argentina

<sup>\*\*\*\*</sup>Laboratorio de Polímeros, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Colonia Carboneras, C.P.42184, Mineral de la Reforma Hidalgo, Hidalgo, México

(Received 25 June 2018 • accepted 4 October 2018)

**Abstract**—Textile dyes are some of the pollutants which have received the most attention because of the large volume of wastewater generated by the textile industry. Removal by means of adsorption is one of the most versatile alternatives to treat these effluents. Even though different adsorbents such as activated carbons and mineral materials have been proposed, polymeric adsorbents are a viable alternative. This work reports for the first time the use of polyelectrolyte PTZ and macroelectrolyte MTZ containing tetrazole groups as adsorbents useful in the textile dyes removal present in aqueous solutions and wastewater. Because of the anionic character of the tetrazole group, MTZ exhibits selective adsorption capabilities for cationic dyes of up to 156.25 mg·g<sup>-1</sup>. The kinetic study of the process of adsorption shows that PTZ and MTZ fit a pseudo second-order model. MTZ also shows utility as a flocculant agent in the treatment of wastewater containing dyes Indigo Blue and Reactive Black. The results showed that PTZ and MTZ may be used in the treatment of wastewater in a process of coagulation-flocculation followed by the treatment by adsorption. This two-stage treatment removed up to 95% of the dye present in the wastewater. As well as removing the dyes, the values for COD, suspended solids, pH, and color of the wastewater decreased, thus significantly improving its quality.

Keywords: Polyelectrolytes, Tetrazole Groups, Textile Dyes, Removal, Wastewater

### INTRODUCTION

The dyes contained in wastewater from the textile industry represent a serious environment problem. Besides, they are not easily degraded, highly toxic for the flora and fauna, as well as being considered persistent pollutants. These decrease the quality of the water by producing an elevated coloration and generating toxic effects on the flora and fauna [1,2]. Many studies have focused on the efficient elimination of dyes from aqueous solutions such as by photocatalysis, electrolysis and adsorption [3,4]. Even though different strategies have been applied to the treatment of wastewater from the textile industry, the adsorption is still one of the most efficient processes to remove dyes. This method is easily implemented operationally, and it is accessible from an economic perspective [5-7]. Although there is an ample variety of adsorbent materials for this purpose, like bentonite, activated carbon, polyelectrolytes, etc., it is still of great interest to develop new adsorbents to obtain an opti-

mal combination of properties such as elevated adsorption capacity, low cost, and reusability [8-10].

In research recently published by our team, the use of polyelectrolytes (416.67 mg·g<sup>-1</sup>) and macroelectrolytes (344.87 mg·g<sup>-1</sup>) with sulfonic acid groups to adsorb cationic textile dyes was reported. The results showed that these acid polyelectrolytes and macroelectrolytes possess elevated adsorption capacities, and they were also used as flocculant agents for the removal textile dyes present in wastewater [11]. The attainment of polyampholytes derived from chitosan was also reported, and these had the ability to adsorb anionic (476.19 mg·g<sup>-1</sup>) and cationic (344.83 mg·g<sup>-1</sup>) dyes in aqueous solutions and wastewater from the textile sector [12]. Polyelectrolytes adsorb textile dyes because of their ionic exchange capacity, so the dyes are electrostatically attracted to the surface of the polyelectrolyte. Aside from sulfonic acid groups, other functional groups exist which may be included in the polymers to obtain polyelectrolytes with adsorptive properties. Typically, carboxylic acids and quaternary amines have been present in ionic exchange resins and adsorbent materials.

On the other hand, reports exist on nitrogenous heterocycles capable of interacting with metallic ions thus forming coordination compounds. The inclusion of heterocycles with acid or basic properties

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mherrera@uach.edu.mx, anamhg\_1@hotmail.com

Copyright by The Korean Institute of Chemical Engineers.



# Polyelectrolytes based on poly(*p*-acryloyloxybenzaldehyde) with arsonic acid groups useful in the colloidal synthesis of silver nanoparticles

Martín Caldera-Villalobos<sup>1</sup> · Ana M. Herrera-González<sup>1</sup> · Jesús García-Serrano<sup>1</sup>

Received: 26 March 2018 / Accepted: 26 July 2018  
© Springer Nature B.V. 2018

## Abstract

Several methods have been developed for synthesis of Ag nanoparticles. However, Ag nanoparticles are unstable materials, and they tend to agglomerate losing their properties. Polymers are commonly employed for the stabilization of Ag nanoparticles in colloidal solutions. Polymers with ionic groups such polyelectrolytes can stabilize metallic nanoparticles through electrostatic and steric effects. In this work we employed poly(*p*-acryloyloxybenzaldehyde) and their derivatives containing arsonic acid groups in *ortho* and *para* positions as reducing and stabilizing agents in the synthesis of Ag nanoparticles. Polyelectrolytes containing arsonic acid groups in *ortho* position were better reducing agents than the poly(*p*-acryloyloxybenzaldehyde) and the polyelectrolyte with arsonic acid group in *para* position, leading to the reduction of Ag<sup>+</sup> ions in short reaction time. The polyelectrolyte with arsonic acid groups in *para* position was the best stabilizing agent leading to obtaining Ag nanoparticles with the smallest average size.

**Keywords** Polyelectrolytes · Nanoparticles · Colloids · Functionalization of polymers · Hydrophilic polymers. Arsonic acid

## Introduction

Ag nanoparticles are materials widely studied due to their antibacterial and antifungal activity and other biological and biomedical applications such biosensors and bioimaging [1–3]. Other applications of Ag nanoparticles are CO<sub>2</sub> storage, conductive inks, conductive films, solar cells, catalysis and humidity detection [4–7]. Several methods have been developed for the synthesis of Ag nanoparticles e.g. polyol, solvothermal, pyrolysis, micellar, and colloidal. These methods are based in chemical processes, and they are classified as bottom-up methods. These methods consist in the reduction of Ag<sup>+</sup> ions to zero valence Ag atoms, which are assembled to obtain Ag nanoparticles. The reduction of Ag<sup>+</sup> ions is commonly done by electrochemical, radiochemical or chemical methods [8–11]. Also, some techniques of biosynthesis have been studied for this purpose [12, 13]. However,

chemical methods are the most employed because they are economically accessible and operationally safety.

Ag nanoparticles are unstable materials due to their high specific surface and high surface energy and it is necessary to stabilize them using a stabilizing agent [14, 15]. Polymers are widely employed for this purpose because they act as a physical barrier which prevent the agglomeration and coalescence of nanoparticles [16–26]. This mechanism is due to steric effects. Moreover, when the polymer contains ionic groups in the structure, the stabilization may occur by electrostatic effects. Polyelectrolytes are polymer with a substantial portion of ionic or ionizable groups and they can stabilize nanoparticles through steric and electrostatic effects [27–30]. Furthermore, polyelectrolytes can act as reducing agents of metallic ions such Ag<sup>+</sup> during the synthesis of nanoparticles [31].

In recent publications we report the synthesis and stabilization of Ag nanoparticles using anionic polyelectrolytes with sulfonic acid groups [32]. They were able to reduce Ag<sup>+</sup> the ions and form stable Ag nanoparticles with size and shape controlled and high stability. Also, we studied semi-synthetic polyelectrolytes with sulfonate groups obtained by chemical modification of chitosan, which can reduce Ag<sup>+</sup> ions through the oxidation of amino and hydroxyl groups [33]. Polyelectrolytes containing arsonic acid group have showed to be able to form stable Ag nanoparticles in colloidal solution

✉ Martín Caldera-Villalobos  
martin\_caldera@uaeh.edu.mx; caldera\_martin@hotmail.com

<sup>1</sup> Laboratorio de Polímeros. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo C.P. 42184, Mexico

## Synthesis and stabilization of Au nanoparticles in colloidal solution using macroelectrolytes with sulfonic acid groups

Ana M. Herrera-González Ana , J. García-Serrano, M. Caldera-Villalobos

Laboratorio de Polímeros. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma Hidalgo C.P. 42184, México  
 Correspondence to: A. M. Herrera-González (E-mail: mherrera@uaeh.edu.mx or anamhg\_1@hotmail.com)

**ABSTRACT:** Metal nanoparticles are obtained by different chemical reactions using reducing agents that are not environmentally friendly. This work report the synthesis of Au nanoparticles in colloidal solution using three monodisperse macroelectrolytes, with peripheral sulfonic acid groups bonded covalently, without toxic reducing agents. During the synthesis of Au nanoparticles were used the new macroelectrolytes as reducing and stabilizing agents in aqueous solution or ethylene glycol. The macroelectrolytes were synthesized using hexachlorocyclotriphosphazene as core, and *o*- or *p*-aminobenzenesulfonic acid, obtaining acid macroelectrolytes with two and six sulfonic acid groups in *ortho*- position, and four sulfonic acid groups in *para*- position. The ultraviolet–visible (UV–vis) absorption spectroscopy and transmission electron microscopy study show that the macroelectrolytes with sulfonic acid groups in *ortho*- position are reducing agents for Au<sup>+++</sup> ions in colloidal solution and produced Au nanoparticles with anisotropic shapes, such as decahedrons and prisms. The macroelectrolyte with sulfonic acid groups in *para*- position is reducing agent for Au<sup>+++</sup> and produces quasispherical Au nanoparticles with sizes between 8 and 40 nm. The colloidal solutions with Au nanoparticles were stable by several months due to the protection of imine and sulfonic groups of macroelectrolytes on the Au nanoparticles. © 2017 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *135*, 45888.

**KEYWORDS:** colloids; dendrimers; hyperbranched polymers and macrocycles; nanoparticles; nanowires; and nanocrystals; supramolecular structures

Received 7 April 2017; accepted 8 October 2017

DOI: 10.1002/app.45888

### INTRODUCTION

The metallic nanostructures have been of considerable interest because of their potential applications in medicine, optics, photonics, electronics, catalysis, and magnetism with better performance than their bulk counterparts.<sup>1</sup> Applications of the metal nanoparticles depend mainly on their size, shape, and composition.<sup>2–4</sup> For the control of the size and form of the metallic nanoparticles, there are many methods of synthesis, one of them is the colloidal method.<sup>5</sup> The synthesis of metallic nanoparticles by the colloidal method involves the chemical reduction of metallic ions.<sup>6–8</sup> Nevertheless the reduction of metallic ions generally need toxic reducing agents such as sodium borohydride or hydrazine.<sup>9</sup> The chemical synthesis in a colloidal solution is the most widely studied approach because of its advantages, for example, high yield, low cost, and narrow size distribution. The Au nanoparticles in colloidal solution have been stabilized with different forms; prisms, polyhedrons, spheres, nanorods, and so forth.<sup>10</sup>

Some works have been published using polymeric materials as reducing and stabilizing agents during the synthesis of Au

nanoparticles in colloidal solution, these materials are called polyelectrolytes. These materials have the advantage of that they are friendly with the environment.<sup>11–13</sup> These polyelectrolytes possess basic or acid groups covalently bonded in their structures and are able to reduce metallic ions and stabilize metallic nanoparticles.<sup>14</sup> The basic polyelectrolytes generally have in their structures amino,<sup>15</sup> phosphonium,<sup>16–18</sup> sulfonium,<sup>19</sup> boronium,<sup>20,21</sup> imidazolium,<sup>22–24</sup> or pyridinium<sup>25</sup> groups. The acid polyelectrolytes have carboxylate,<sup>26</sup> sulfate,<sup>27</sup> sulfonate,<sup>28</sup> phosphonate,<sup>29</sup> or arsonate<sup>30,31</sup> groups.

Other studies report the use of surfactants in the stabilization of Au nanoparticles in colloidal solution, but they use toxic reducing agents during the synthesis of them.<sup>32,33</sup> The surfactants have a controlled molecular weight and have one, two or more ionic groups in their structure. Examples of these are the cetyltrimethylammonium bromide<sup>34,35</sup> and dodecyl sulfate,<sup>36,37</sup> which have been used as stabilizing agent of Au nanoparticles using different reducing agents.

The hexachlorocyclotriphosphazene is a highly reactive heterocyclic compound with different nucleophiles as amines,



# Synthesis of gold colloids using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing arsonic moieties

Ana M. Herrera-González<sup>1</sup> · M. Caldera-Villalobos<sup>2</sup> · P. B. Bocardo-Tovar<sup>2</sup> · J. García-Serrano<sup>1</sup>

Received: 28 July 2017 / Revised: 31 January 2018 / Accepted: 12 March 2018  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

## Abstract

The control of size, shape, and stabilization of nanostructures is a grand challenge in the nanotechnology. For this purpose, two polyelectrolytes and two macroelectrolytes were synthesized. Polyelectrolytes with arsonic acid groups were synthesized by chemical modification of poly(*p*-acryloyloxibenzaldehyde) using *ortho*- and *para*-aminophenylarsonic acids (PE-1 and PE-2). Meanwhile, macroelectrolytes with arsonic acid groups were synthesized from hexachlorocyclotriphosphazene using arsanilic acids in *ortho*- and *para*-position (ME-1 and ME-2). Because of the position of arsonic acid groups, the degree of substitution of polyelectrolytes and macroelectrolytes, and the dissociation in liquid media, different nanostructures were obtained with them using the colloidal method. Quasi-spherical nanoparticles with average sizes of 6, 12, and 16 nm were obtained using PE-1, PE-2, and ME-2 in aqueous solutions, respectively. ME-1 is a strong reducing agent for Au<sup>3+</sup> ions, and it led to obtaining of highly anisotropic nanostructures, such as dodecahedron, decahedron, and triangular and hexagonal nanoplates.

**Keywords** Polyelectrolyte · Macroelectrolyte · Au nanoparticle · Anisotropic · Arsonic acid

## Introduction

During the last decades, noble metal nanostructures have attracted a great deal of interest because of their properties and potential applications in catalysis, optics, biodetections, coatings, bactericides, medical diagnostics, and electronics, with superior performance over their bulk counterparts [1–4]. However, the successful use of these metallic nanostructures depends on the structural features such as size, shape, composition, and the surface chemistry [5, 6]. Many methods for the

synthesis and stabilization of metallic nanoparticles have been reported. However, the colloidal method is one of the most commonly used because of its ease of handling and inexpensive process. This method consists of the reduction of metallic ions in the presence of a stabilizing agent to control the growth of nanoparticles in a liquid phase. Typically, Au nanoparticles are obtained by chemical reduction of Au<sup>3+</sup> employing reducing agents such as sodium citrate, sodium borohydride, DMF, and polyethylene glycol that often produce undesired side products [7–11]. Furthermore, metallic nanoparticles in colloidal solution are unstable, and they tend to agglomerate [12]. To prevent aggregation or precipitation phenomena in colloidal systems, nanoparticles have been stabilized by means of electrostatic or steric effects. The substances most commonly used as stabilizer agents are polymers, either natural or synthetic. Polyelectrolytes are of particular interest because they stabilize nanostructures through electrostatic and steric effects in aqueous medium, and they can also be used as reducing agents [13–17]. Synthetic polyelectrolytes with –AsO(OH)<sub>2</sub>, –SO<sub>2</sub>(OH), and –PO(OH)<sub>2</sub> acid groups have been used in the synthesis and stabilization of Au nanoparticles; such polyelectrolytes have high molecular weight and are polydisperse [18, 19]. Moreover, hexachlorocyclotriphosphazene has been used for the synthesis of bisubstituted, trisubstituted,

---

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00396-018-4309-8>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

---

✉ Ana M. Herrera-González  
mherrera@uaeh.edu.mx

<sup>1</sup> Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Laboratorio de Polímeros, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Colonia Carboneras, 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P, Mexico

<sup>2</sup> Doctorado en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico

## Polyelectrolytes with sulfonate groups obtained by chemical modification of chitosan useful in green synthesis of Au and Ag nanoparticles

M. Caldera-Villalobos,<sup>1</sup> J. García-Serrano,<sup>2</sup> A. A. Peláez-Cid,<sup>3</sup> Ana M. Herrera-González <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Doctorado en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma Hidalgo C.P. 42184, México

<sup>2</sup>Laboratorio de Polímeros. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma Hidalgo C.P. 42184, México

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio 108A, Ciudad Universitaria, Puebla CP. 72570, México

Correspondence to: A. M. Herrera-González (E-mail: mherrera@uaeh.edu.mx or anamhg\_1@hotmail.com)

**ABSTRACT:** Usually the metal nanoparticles are obtained by different chemical reactions that are not environmentally friendly. This paper describes the synthesis of two polyelectrolytes with sulfonate groups in *ortho*-position and in *ortho*- and *para*-positions, which were obtained by chemical modification of chitosan. They were used in the green synthesis of Au and Ag nanoparticles by colloidal method in aqueous solution. Polyelectrolytes were used as reducing agents of Au<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup> ions and as stabilizing agents of Ag and Au nanoparticles. The hydroxyl and imine groups in the polyelectrolytes are reducing agents of Au<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup> ions while the sulfonate groups and the polymer backbone stabilized Au and Ag nanoparticles. Polyelectrolyte 1, which has sulfonate group in *ortho*-position, favors the obtaining of anisotropic Au nanoparticles with an average size of 19 nm. While the polyelectrolyte 2, with two sulfonate groups in the *ortho*- and *para*-positions, yielded quasi-spherical Au nanoparticles with an average size of 14 nm. In general, Ag nanoparticles stabilized with both polyelectrolytes, show quasi-spherical forms with good control in size. Finally, both polyelectrolytes have the ability to protect the Au and Ag nanoparticles allowing obtaining colloidal solutions that are stable for several months.

© 2017 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134, 45240.

**KEYWORDS:** chitosan; IR spectroscopy; nanocrystals; nanoparticles; polyelectrolytes

Received 15 November 2016; accepted 21 April 2017

DOI: 10.1002/app.45240

### INTRODUCTION

Conventional synthesis of nanoparticles often uses reducing agents, stabilizers agents, and solvents that are toxic materials with potential hazards which prevents their clinical and biomedical application. As a result, there is widespread interest in developing environment-friendly green processes to synthesize nanoparticles.<sup>1–4</sup> Synthesis of metal nanoparticles using synthetic polyelectrolytes as reducing and stabilizing agents is considered a green method of synthesis of nanoparticles, because metal nanoparticles employ water as solvent and do not use toxic reducing agents. Some polyelectrolytes are able to reduce metal ions and at the same time to stabilize the nanoparticles in colloidal solution. For this, such polyelectrolyte must contain groups able to be oxidized and therefore able to reduce the metallic ions.<sup>5–7</sup>

Polysaccharides as starch,<sup>8</sup> hydroxypropyl starch,<sup>9</sup> heparin,<sup>10</sup> dextran,<sup>11</sup> amino-dextran,<sup>12</sup> hyaluronic acid,<sup>13</sup> cellulose,<sup>14</sup>

alginate,<sup>15</sup> hydroxypropylcellulose,<sup>16</sup> and carboxymethylcellulose<sup>17,18</sup> have a large amount of oxidizable –OH groups, whereby they are employed as reducing and stabilizing agents for synthesis of metallic nanoparticles. Another polysaccharide is the chitosan, which is a non-toxic, biocompatible, biodegradable, and hydrosoluble polyelectrolyte with –OH and –NH<sub>2</sub> groups which are able to be oxidized.<sup>19–27</sup> It has been demonstrated that chitosan can be used as stabilizer and as reducing agent to synthesize gold nanoparticles, however longer times of reaction and heating about 45–95 °C is needed, moreover, the nanoparticles synthesized do not have control in shape and size.<sup>28</sup> It is very attractive to integrate nanoparticles with biological molecules such as DNA, and proteins, aminoacids, polysaccharides, and vitamins to create new materials for potential new applications in electronics, optics, genomics, proteomics, and biomedical and bioanalytical areas.<sup>29–35</sup> However, the use of semi-synthetic derivatives of these molecules could enhance the

© 2017 Wiley Periodicals, Inc.

# Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan

Ana M Herrera-González,<sup>a\*</sup> Alejandra A Peláez-Cid<sup>b</sup> and Martín Caldera-Villalobos<sup>a</sup>

## Abstract

**BACKGROUND:** Adsorption is one of the most commonly used methods for the removal of textile dyes because of its low cost and ease of operation. Nowadays, unconventional materials capable of specific interactions such as polyelectrolytes are being proposed to be used as adsorbents. This work presents the results of the application of chemically modified polyelectrolytes derived from chitosan containing amino and sulfonate groups in the adsorption of four textile dyes, as well as the treatment of wastewater from the textile industry.

**RESULTS:** By optimizing the conditions of static adsorption, approximately 90% of the cationic dyes present in an aqueous solution with an initial concentration of 300 mg dm<sup>-3</sup> and a basic pH of around 11.5 were removed. Anionic dyes almost reach 100% adsorption on the polyampholytes. The point of zero charge (pHpzc) was determined, and it was found that both polyampholytes exhibited a basic character on their surface (pHpzc > 8.7). The adsorption isotherms for the cationic and anionic dyes fit Langmuir's model, and the values for RL indicated that the process of adsorption for cationic and anionic dyes is energetically favorable on both polyampholytes.

**CONCLUSIONS:** The chemical modification introducing sulfonate groups on chitosan does not affect its natural ability to adsorb anionic dyes, but it also allows it to adsorb high concentrations of cationic dyes. This way, semisynthetic polyelectrolytes were capable of improving the quality of wastewaters treated by adsorption by reducing their pH, making it less alkaline, and decreasing the color, contents of suspended solids, and COD.

© 2017 Society of Chemical Industry

**Keywords:** adsorption; polyampholytes; chitosan; anionic dyes; cationic dyes

## INTRODUCTION

Wastewater is a dangerous residue, and cannot be used directly by others. In particular, the textile industry is considered one of the main consumers of water, and the direct discharge of their wastewater modifies several characteristics of the receiving water bodies such as color, light penetration, chemical and biochemical oxygen demand, pH, temperature, and turbidity.<sup>1,2</sup> The effluents from textile finishing factories may contain different kinds of dyes, mineral salts, acids, bases, bleaches, and detergents. Generally, textile dyes are organic molecules with high molecular weight and complex structures, and the products obtained from their decomposition are even more highly toxic than the dyes. Thus, their degradation is not recommended.<sup>3</sup> The literature describes a large variety of methods to treat effluents from the textile industry. The methods employed include coagulation-flocculation, bacterial degradation using activated sludge, chemical oxidation, photo-oxidation, ozonation, membrane filtration, inverse osmosis, ionic exchange, and adsorption.<sup>4</sup>

Diverse materials have been employed as adsorbents, such as kaolin, pearlite, dolomite, zeolites, activated carbons prepared from agricultural wastes, and polymers,<sup>4,5</sup> as well as natural materials such as starch, cellulose, and cyclodextrins.<sup>6</sup>

Polyelectrolytes are a type of polymer which can be used as adsorbent materials.<sup>7–12</sup> Polyelectrolytes have proven a good alternative to remove textile dyes from wastewater.<sup>13–16</sup> Polyelectrolytes are polymers containing ionic or ionizable groups joined by covalent bonds.<sup>17</sup> The attraction of molecules with opposite charge to ionic groups of the polyelectrolytes constitutes the basis for the development of technologies such as ionic exchange, coagulation–flocculation, membrane filtration, and adsorption. Synthetic polyelectrolytes and macroelectrolytes with sulfonic acid groups have been reported to adsorb textile dyes with high adsorptive capacities ranging between 180 and 417 mg dm<sup>-3</sup>.<sup>18</sup> Another polyelectrolyte studied for dyes adsorption

\* Correspondence to: AM Herrera-González, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Laboratorio de Polímeros, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 CP 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico.  
E-mail: anamhg\_1@hotmail.com and mherrera@uaeh.edu.mx

a Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

b Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México

## Polyelectrolytes with tetrazole pendant groups useful in the stabilization of Au and Ag nanoparticles

M. Caldera-Villalobos,<sup>1</sup> Ana M. Herrera-González,<sup>2</sup> J. García-Serrano,<sup>2</sup> M. A. Martins-Alho,<sup>3</sup>  
 M. I. Montalvo-Sierra<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Doctorado en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

<sup>2</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Polímeros, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

<sup>3</sup>Cátedra de Química Orgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina

Correspondence to: A. M. Herrera-González (E-mail: anamhg\_1@hotmail.com)

**ABSTRACT:** Stabilization of metallic nanoparticles is a challenge of enormous dimensions because the nanosize nanoparticles are not stable by themselves and therefore they tend to coalesce, forming large agglomerates causing the loss of the properties of individual nanoparticles. In this work, we report the synthesis of polyelectrolytes with tetrazole groups useful as stabilizing agents of Au and Ag nanoparticles. The polyelectrolytes with tetrazole groups were synthesized from the appropriate starting materials with nitrile groups, which were successfully converted to the corresponding 1*H*-tetrazole rings using 1,3-dipolar cycloaddition with ammonium azide. These new materials were characterized by NMR and FT-IR techniques and they were used for the stabilization of Au and Ag colloidal nanoparticles at room temperature, using sodium borohydride as reducing agent. Formation and stabilization processes of the nanoparticles were monitored by UV-vis spectroscopy. Shape and size of nanoparticles were studied by TEM. The polyelectrolytes with tetrazole pendant group are suitable materials for synthesis and stabilization of gold nanoparticles, obtaining average sizes lower than 10 nm. © 2016 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43773.

**KEYWORDS:** nanoparticles; nanowires and nanocrystals; polyelectrolytes; spectroscopy

Received 10 January 2016; accepted 10 April 2016

DOI: 10.1002/app.43773

### INTRODUCTION

The stabilization of nanomaterials to avoid coalescence or agglomeration is a crucial aspect to consider during their synthesis. The interaction between metallic nanoparticles and the ligands, surfactants or polymers employed as stabilizing agents is based in the coordination chemistry. The most important characteristic of a stabilizing agent is to have at least one atom with free electron pairs.<sup>1</sup> Some polymers with heterocyclic groups containing nitrogen have showed to be excellent stabilizing agents during the synthesis of metallic nanoparticles in colloidal solutions. For example, polyvinylpyrrolidone (PVP) is a polymer with nitrogen heterocycles typically employed in the synthesis of metallic nanoparticles with controlled size.<sup>2,3</sup> The excellent performance of PVP as stabilizing agent of metallic nanoparticles is attributed to its high ability of coordination.<sup>4</sup> Thereby, PVP has been employed as stabilizing agent of nanoparticles of different metals like Au,<sup>5</sup> Ag,<sup>6,7</sup> Pt,<sup>8</sup> Pd,<sup>9,10</sup> Cu,<sup>11</sup> Ru,<sup>12</sup> Ir,<sup>10</sup> and Co.<sup>13</sup> Meanwhile, nitrogen

rich heterocycles such triazole and tetrazole and their derivatives are compounds with high donor character in the formation of metallic complexes and they are an important family of ligand compounds.<sup>14</sup>

Particularly, tetrazole compounds have shown its utility in the formation of Au, Ag, Cu, Pd, Pt, and Rh complexes<sup>15–17</sup> and in the synthesis and stabilization of Au nanoparticles. For example, 1-R thiotetrazoles have allowed to obtain spherical gold nanoparticles with size of 2.8–4.7 nm, employing sodium borohydride as reducing agent.<sup>18</sup> Also, these compounds have shown to be good stabilizing agents for the synthesis of Pd and Pt nanoparticles.<sup>19</sup> The synthesis of Au and Ag nanoparticles has been performed employing ionic liquids with the cation tetrazolium as stabilizing agent. The obtained nanoparticles have a size smaller than 20 nm and spherical shape.<sup>20</sup> A theoretical study about interaction between Ag nanoparticles and 5-aminotetrazol indicated that a nitrogen atom of tetrazole ring is linked with the surface of the nanoparticle.<sup>21</sup>



## Research article

## Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups

M. Caldera Villalobos <sup>a</sup>, A.A. Peláez Cid <sup>b</sup>, Ana M. Herrera González <sup>c,\*</sup><sup>a</sup> Doctorado en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma Hidalgo, C.P. 42184, Hidalgo, Mexico<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio ING1, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Mexico<sup>c</sup> Laboratorio de Polímeros, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma Hidalgo, C.P. 42184, Hidalgo, Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 20 October 2015

Received in revised form

14 March 2016

Accepted 3 April 2016

## Keywords:

Textile dyes adsorption

Metallic ions adsorption

Polyelectrolytes

Macroelectrolytes

Sulfonic acid groups

Polymeric flocculants

## ABSTRACT

This work reports the removal of textile dyes and metallic ions by means of adsorption and coagulation-flocculation using two polyelectrolytes and two macroelectrolytes containing sulfonic acid groups. The adsorption of textile dyes was studied in aqueous solutions containing cationic dyes and in wastewater containing a vat dye. Also, removal of vat and naphthol dyes was studied using the process of coagulation-flocculation. The results show these materials possess elevated adsorption capacity, and they accomplished removal rates above 97% in aqueous solutions. The removal of the vat dye improved the quality of the wastewater notably, and an uncolored effluent was obtained at the end of the treatment. The treatment using adsorption decreased the values for coloration, conductivity, suspended solids, and pH. The removal of vat and naphthol dyes by means of coagulation-flocculation was studied as well, and removal rates of 90% were obtained. The polyelectrolytes and macroelectrolytes also proved effective in the adsorption of metallic ions in wastewater. The treatment using adsorption accomplished high removal rates of metallic ions, and it showed greater selectivity towards  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ . A decrease in the content of solids as well as the values for COD and conductivity was observed in the wastewater as well. The analyses of FT-IR indicated that cationic dyes and metallic ions were chemisorbed by means of ionic exchange.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays, a growing interest in the development of technologies that allow the purification of the effluents from different industries before they are discarded exists, and even more so, in accomplishing an optimal quality of the treated water to be reused in the productive process. Particularly, the textile, mining and metallurgical industries consume enormous volumes of water, and their effluents severely impact the environment because of the toxic nature of their residues (Pang et al., 2011). Metallic ions contained within these effluents are non-degradable pollutants (Fu and Wang, 2011), and elemental ions such as mercury, cadmium, and lead are considered persistent pollutants (Arceivala and Asolekar, 2007). Dyes are organic molecules that can be

degraded; they could generate byproducts which are even more toxic than the dyes themselves (Peláez-Cid et al., 2008). Activated carbon is the most commonly used adsorbent material in the treatment of textile wastewater because of its high adsorption capacity (Peyratout et al., 2001). However, polymeric materials are starting to be used in place of activated carbon to remove specific dyes because of the wide array of chemical functionalities they possess as well as their ease of renewability (Moradi et al., 2012; Verma et al., 2012).

The use of polymeric materials such as polyelectrolytes constitutes a viable alternative to remove textile dyes and metallic ions from polluted waters (Joo et al., 2009). The ionic groups present in the polyelectrolytes produce an electrostatic field that attracts diverse organic and inorganic substances, and this constitutes the basis for the development of technologies such as ionic exchange, coagulation-flocculation, membrane filtration, and adsorption (Chowdhury et al., 2004; Taleb et al., 2009). Diverse materials have been studied as alternatives to substitute activated carbons in the

\* Corresponding author.

E-mail address: [mherrera@uaeh.edu.mx](mailto:mherrera@uaeh.edu.mx) (A.M. Herrera González).

## Polyelectrolytes with sulfonic acid groups useful in the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles

Ana M. Herrera González<sup>a</sup> , M. Caldera Villalobos<sup>a,b</sup>, J. García-Serrano<sup>a</sup> and A. A. Peláez Cid<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Polímeros, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mexico; <sup>b</sup>Doctorado en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mexico; <sup>c</sup>Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Mexico

### ABSTRACT

Two novel polyelectrolytes were obtained by chemical modification of poly(4-acryloyloxybenzaldehyde) using *o*- and *p*-aminophenylsulfonic acid, the characterization shows a chemical modification of 24.38 and 63.33%, respectively. The study shows that the polyelectrolyte with sulfonic acid in *para* position reduces metal ions more rapidly than polyelectrolyte in *ortho* position. The obtained nanoparticles of Au and Ag were characterized by ultraviolet–visible absorption spectroscopy (UV–vis) and transmission electron microscopy. The results showed that these ionic polymers are not only capable of reducing gold and silver ions, but also can stabilize the nanoparticles in the colloidal solutions. With these polymers, the process of metallic ions reduction is very slow and they lead to the production of Au and Ag nanoparticles with quasi-spherical shapes which are stable in colloidal solutions for several months. The advantage of the method used here is that the reduction can be realized in water at room temperature.

### ARTICLE HISTORY

Received 26 October 2015  
Accepted 2 January 2016

### KEYWORDS

Polyelectrolytes; sulfonic acid; chemical modification; nanoparticles; nanoparticle stabilization; reducing agent

### Introduction

Polyelectrolytes are an important group of materials due to their wide variety of applications. The polyelectrolytes have found uses in a wide number of technical applications. These include ultrafiltration,[1–3] paper-making, wastewater treatment,[4–6] food industry,[7–9] biomaterials,[10–16] fuel cells [17–23] and nanotechnology,[24–27] just to mention a few. In all these application, the ionic groups or the ionic exchange process of polyelectrolytes is very important.

Many studies have been published the synthesis and characterization of polyelectrolytes with anionic, cationic groups, or both covalently bonded.[28,29] These include experimental studies of mechanism and reaction conditions, physicochemical properties and design of chemical structure. The design of chemical structure of polyelectrolytes includes the appropriate selection of the kind of ionic group in the polymer structure. The cationic polyelectrolytes generally have in their structures basic groups such as amino, phosphonium, sulfonium, boronium, imidazolium, or pyridinium.[29] While the anionic polyelectrolytes have acid groups like carboxylates, sulfates, sulfonates, phosphates, phosphonates, and arsenates.[29] Some polyelectrolytes with arsonic,[24] phosphonic, [30] or sulfonic [31] acid groups have been used successfully in

nanotechnology field mainly for the formation of metallic nanoparticles. The metallic nanostructures have been of considerable interest because of their potential applications in medicine, optics, photonics, electronics, catalysis, and magnetism with better performance than their bulk counterparts.[32] However, the applications of the metal nanoparticles depend mainly on their size, shape, and composition.[33–35] The chemical synthesis of metal nanoparticles generally involves the reduction of metallic ions using toxic reducing agents such as sodium borohydride or hydrazine.[36] Nevertheless, recently there has been an increase in the use of polyelectrolytes as reducing agents and at the same time as stabilizers of metallic nanoparticles.[37–39] On the other hand, a crucial aspect on synthesis of nanomaterials is the stabilization to avoid coalescence; stabilization which avoids the aggregation or coagulation phenomena; stabilization can be carried out by steric or electrostatic effects.[40] An advantage of the ionic polymers or polyelectrolytes is that they can stabilize nanoparticles through both effects. In our previous work, we reported the synthesis of polyelectrolytes containing the arsonic acid group ( $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ), able of reduce gold and silver ions and stabilized of Au and Ag nanoparticles. According to the above-described background, in this paper, we report the design, syntheses, and

## Fluorescent polyacrylate derivivate from 4-biphenylmethanol with UV-green emission

Ana M. Herrera-González , Martín Caldera-Villalobos, Jesús García-Serrano, Marissa Vargas Ramírez and Azdrubal Lobo Guerrero-Serrano

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, México

### ABSTRACT

In this paper we report the synthesis of a new polyacrylate named poly(1,1'-BP4MA) which is a derivivate from 4-biphenylmethanol monomer. Poly(1,1'-BP4MA) was obtained by solution and bulk polymerization techniques to yield polymers with high molecular weight and high solubility. The study of the optical properties showed that poly(1,1'-BP4MA) is a fluorescent material with emission in the UV-green region and it has similar quantum yield to tryptophan.

### ARTICLE HISTORY

Received 27 April 2018  
Accepted 3 August 2018

### KEYWORDS

Fluorescence; biphenyl; polyacrylate; blue-light emitter; UV-light emitter; short-wavelength emitter

## 1. Introduction

The short-wavelength radiation from solid state sources it is important for the construction of full colour displays because different phosphors can be excited by UV, violet or blue light to obtain light with higher wavelengths [1]. Further, short-wavelength emitter materials are interesting for construction of high density information storage devices [2].

However, it is difficult to obtain appropriate materials to fabricate OLEDs with efficient emission of UV or blue light. Some properties required for this are wide band gap, high quantum yield, high solubility and capability to form films with controlled morphology. To achieve the wide band gap it is necessary to confine the extent of conjugation imposing constraints in the molecular size or introducing a twist between conjugated rings. This implies the design of non-planar conjugated structures [3]. Despite poly(*p*-phenylenes) are still the most employed organic materials for short-wavelength emitters, they exhibit poor solubility in organic solvents and they are difficult to process [4]. Thus, it is necessary to design novel organic materials with UV-Blue emission.

Highly efficient blue-light organic emitter materials like polymers, oligomers and compounds are typically based in conjugated structures containing fused rings, e.g., naphthalene, anthracene, pyrene and fluorene moieties [5–11]. Also, heterocyclic moieties with fused rings like carbazole, quinoline and dibenzothiophene have been employed to obtain organic blue light emitters [12–20].

However, there is not much report about satisfactory materials for UV and violet light emitters. Some examples of organic materials containing fluorene groups with emission around 400 nm have been reported recently [21]. An alternative for the obtaining of organic short-wavelength emitters are materials with biphenyl and terphenyl groups [22–24]. These groups contain conjugated aromatic rings connected by single C-C bonds with free rotation, which increase the value of band gap [25,26].

Previous works have reported the study of the spacial order in polymers containing biphenyl pendant groups. However, these polymers do not have any application until now [27,28].

Taking account this background, in this work we report the synthesis and characterization of a polyacrylate with biphenyl pendant groups. This polymer exhibits fluorescent emission in the range of 300 to 550 nm and wide band gap. Further, the polymer is highly soluble in different organic solvents and it can be obtained by solution or bulk polymerization techniques.

## 2. Materials and methods

### 2.1. General experimental procedures

Reagents and solvents employed for the synthesis of monomer and polymers were purchased from Sigma-Aldrich Company. Acryloyl chloride was purified by distillation in presence of hydroquinone. Pyridine was distilled and dried over KOH under argon atmosphere. Tetrahydrofuran (THF) was distilled and dried with

Volume 134 | Issues 37-38 | 2017  
Included In This Print Edition:  
Issue 37 (October 5, 2017)  
**Issue 38 (October 10, 2017)**

JOURNAL OF  
**Applied Polymer**  
S C I E N C E

WILEY

WILEYONLINELIBRARY.COM/APP