



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE  
POLÍMEROS IÓNICOS EN EL TRATAMIENTO  
DE AGUAS RESIDUALES

Tesis que presenta

ELOISA ANLEU AVILA

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Julio, 2009

Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

LABORATORY

RECORD

NO. 1

DATE

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
LABORATORY RECORD



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE  
POLÍMEROS IÓNICOS EN EL TRATAMIENTO  
DE AGUAS RESIDUALES

Tesis que presenta

ELOISA ANLEU AVILA

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

ASESOR

Dra. JUDITH Ma. DE LOURDES CARDOSO MARTÍNEZ

Depto. de Física

CO-ASESOR

Dr. ANTONIO CAMPERO CELIS

Depto. de Química

México D.F. , 29 de Julio de 2009



UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARIES

UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARIES

PHARMACOLOGY

PHARMACOLOGY

PHARMACOLOGY

PHARMACOLOGY

PHARMACOLOGY

PHARMACOLOGY

PHARMACOLOGY

Esta tesis se realizó en el Área de Polímeros del Departamento de Física  
y en el Área de Inorgánica del Departamento de Química de la  
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa,  
bajo la dirección de la Dra. Judith María de Lourdes Cardoso Martínez y  
la co-asesoría del Dr. Antonio Campero Celis

The first part of the paper discusses the  
 importance of the study and the  
 objectives of the research. The second  
 part of the paper describes the  
 methodology used in the study. The  
 third part of the paper presents the  
 results of the study. The fourth  
 part of the paper discusses the  
 implications of the study.

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico con otorgamiento de la beca de doctorado para realizar este trabajo.

A la Dra. Judith Ma. De Lourdes Cardoso Martínez por compartirme sus conocimientos, por su confianza, apoyo y por la oportunidad de realizar este proyecto. Por su amistad.

Al Dr. Antonio Campero Celis por su valiosa asesoría.

Con infinito agradecimiento por sus contribuciones, consejos y revisiones realizadas a la presente tesis a:

Dr. Octavio Manero Brito  
Dr. Juan Padilla Noriega  
Dr. Ricardo Vera Graziano  
Dr. Humberto Vázquez Torres  
Dr. Eduardo González Zamora

A mis padres:

*Eduardo Anleu González y Flora Avila Carbajal* por su apoyo y amor cuando tuvieron vida y ahora por la fortaleza que me dan al tenerlos presentes en cada momento de mi vida.

A mis hermanos por su comprensivo e incondicional apoyo que me dan cada día:  
Ma. Enriqueta, Esther, Ma. Eugenia, Adriana Eduardo y Alejandra

A todas la personas que me ayudaron de alguna manera a realizar este trabajo

A todos lo que me consideran su amiga

¡GRACIAS!

CONFIDENTIAL

The following information is being provided to you for your information only. It is not intended to be used for any other purpose.

This document contains information that is confidential and may be subject to legal proceedings. It is not to be distributed outside the organization.

The information contained herein is confidential and may be subject to legal proceedings. It is not to be distributed outside the organization.

This document contains information that is confidential and may be subject to legal proceedings. It is not to be distributed outside the organization.

The information contained herein is confidential and may be subject to legal proceedings. It is not to be distributed outside the organization.

This document contains information that is confidential and may be subject to legal proceedings. It is not to be distributed outside the organization.

The information contained herein is confidential and may be subject to legal proceedings. It is not to be distributed outside the organization.

*INDICE*

RESUMEN	viii
INTRODUCCION	x
CAPITULO 1 ANTECEDENTES	
1.1 Polímeros	1
1.2 Polimerización en masa por radicales libres	5
1.3 Polímeros iónicos	6
1.3.1 Polímeros zwitteriónicos	7
1.3.2 Efecto del pH sobre la estructura del poli(zwitteriónico)	10
1.4 Obtención de polímeros iónicos	11
1.4.1 Amina terciaria	11
1.4.2 Polimerización de amina terciaria	12
1.4.3 Funcionalización de poli(aminas terciarias)	12
1.4.3.1 Oxidación de aminas terciarias	12
1.4.3.2 Cuaternización de aminas terciarias	14
1.5 Aguas Residuales	15
1.6 Floculación	20
1.7 Formación de compuestos de coordinación o complejos	27
1.8 Descripción del Proyecto	30

1.9	Objetivos del Proyecto	33
1.9.1	Objetivo General	33
1.9.2	Objetivos Particulares	33
1.10	Hipótesis del proyecto	34
1.11	Desarrollo del Proyecto	34
1.12	Síntesis de polímeros iónicos	35
1.13	Técnicas de Caracterización	35
1.14	Técnicas de Aplicación	36
1.14.1	Pruebas de Jarras	36
1.14.2	Medición de Turbidez	37
1.14.3	Formación de Complejos	38

## CAPITULO 2           DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1	Síntesis de homopolímero	39
2.1.1.1	Purificación del iniciador e inhibidor	39
2.1.1.2	Purificación de sodio metálico Na <sup>o</sup>	40
2.1.1.3	Secado de disolventes	40
2.1.1.4	Técnica de secado de benceno, hexano y acetona	40
2.1.1.5	Purificación de monómero DMAEMA	40
2.1.2	Polimerización en masa por radicales libres de DMAEMA	
	Para Obtener del Polímero Precursor	42
2.1.3	Purificación de la poli(amina terciaria) PDMAEMA	43
2.1.4	Técnicas de Caracterización de PDMAEMA	43
2.2	Síntesis de polímero N-óxido	45

2.2.1	Síntesis del polímero zwitterionico N-óxido PDMAEMANO	45
2.2.2	Purificación del polímero N-óxido PDMAEMANO	46
2.2.3	Caracterización del polímero N-óxido PDMAEMANO	48
2.2.3.1	Primer Sub-bloque. Neutralización del ácido acético con NaOH	50
2.2.3.2	Segundo Sub-bloque. Estudio del ácido acético y del acetato de sodio	50
2.2.3.2.1	Estudio por RMN del ácido acético a diferentes pH's	50
2.2.3.2.2	Estudio por TGA del acetato de sodio	50
2.2.3.3	Tercer Sub-bloque. Remoción del ácido acético por resina y por lavados	50
2.2.3.4	Cuatro Sub-bloque. Adición de Acetato de Sodio a ZW5R	51
2.2.3.4.1	Adición por medio de diálisis	51
2.2.3.4.2	Adición directa de NaOAc	51
2.3	Síntesis de Polímeros Cuaternizados	52
2.3.1	Cuaternización del PDMAEMA.	
	Obtención de las sales [(PDMEAEMA) <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ] y [(PTMAEMA) <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ]	52
2.3.1.1	Purificación de las sales [(PDMEAEMA) <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ] y [(PTMAEMA) <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ]	53
2.3.1.2	Caracterización de las sales [(PDMEAEMA) <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ] y [(PTMAEMA) <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ]	53
2.4	Aplicaciones de los Polímeros Iónicos Sintetizados	54
2.4.1	Floculación con Polímeros N-óxido y Cuaternizados	55
2.4.1.1	Determinación de la Floculación	56
2.4.1.2	Medición de Turbidez	57
2.4.1.3	Determinación de la Viscosidad	57
2.4.1.4	Determinación del Tamaño de Partícula	59
2.4.1.5	Determinación del Potencial Zeta ( $\zeta$ )	59

2.4.1.6	Determinación del Potencial Zeta ( $\zeta$ ) del ácido acético	60
2.4.1.7	Cálculo de la Densidad de carga superficial	60
2.5	Formación de compuestos de coordinación entre polímero N-óxido con iones metálicos	61

### CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

	Secuencia de Reacciones	65
3.1	Bloque de los Precursores	68
3.1.1	Propiedades Físicas	68
3.1.2	Análisis Elemental	69
3.1.3	Caracterización por FTIR	70
3.1.4	Caracterización por RMN	71
3.1.4.1	$^1\text{H}$ RMN	72
3.1.4.2	$^{13}\text{C}$ RMN	75
3.1.5	Caracterización por TGA	78
3.1.6	Determinación de $(dn/dc)$	82
3.1.7	Determinación de Mw	83
3.1.8	Caracterización por UV-Vis	84
3.2	Bloque de los polímeros zwitteriónicos N-óxido	86
3.2.1	Primer sub-bloque. Neutralización del ácido acético con NaOH	87
3.2.1.1	Propiedades físicas	88
3.2.1.2	Análisis elemental	88
3.2.1.3	Caracterización por FTIR	90

3.2.1.4	Caracterización por RMN	92
3.2.1.4.1	$^1\text{H}$ RMN	92
3.2.1.4.2	$^{13}\text{C}$ RMN	96
3.2.1.5	Caracterización por TGA	100
3.2.1.6	Determinación de $(dn/dc)$	105
3.2.1.7	Determinación de Mw	106
3.2.2	Segundo sub-bloque. Estudio del ácido acético y acetato de sodio	107
3.2.2.1	Estudio por RMN del ácido acético a diferentes pH's	108
3.2.2.2	Estudio por TGA del acetato de sodio	111
3.2.3	Tercer sub-bloque. Remoción de ácido acético por resina y por lavados	114
3.2.3.1	Propiedades físicas	115
3.2.3.2	Análisis elemental	116
3.2.3.3	Caracterización por FTIR	117
3.2.3.4	Caracterización por RMN	121
3.2.3.4.1	$^1\text{H}$ RMN	121
3.2.3.4.2	$^{13}\text{C}$ RMN	123
3.2.3.5	Caracterización por TGA	125
3.2.3.6	Determinación de $(dn/dc)$	128
3.2.3.7	Determinación de Mw	129
3.2.4	Cuarto sub-bloque. Adición de acetato de sodio a ZW 5R	130
3.2.4.1	Adición por diálisis	131
3.2.4.2	Adición directa	131
3.2.4.3	Caracterización por FTIR	131
3.2.4.4	Caracterización por TGA	132

3.2.4.5	Análisis Elemental	135
3.2.4.6	Determinación de $(dn/dc)$ y $M_w$	137
3.3	Bloque de los polímeros cuaternizados	139
3.3.1	Propiedades físicas	139
3.3.2	Caracterización por FTIR	140
3.3.3	Caracterización por RMN	141
3.3.3.1	$^1\text{H}$ RMN	141
3.3.3.2	$^{13}\text{C}$ RMN	143
3.3.4	Caracterización por TGA	147
3.3.5	Determinación de $(dn/dc)$ y $M_w$	154

## CAPITULO 4      APLICACIONES

4.1	Floculación con polímero N-óxido y polímero sal cuaternaria de amonio	156
4.1.1	Porcentaje de Turbidez Removida por polímeros iónicos	157
4.1.2	Viscosidad de los polímeros iónicos en función del pH	165
4.1.3	Tamaño de partícula y el potencial zeta de polímeros iónicos	173
4.1.3.1	Determinación de Tamaño de partícula	173
4.1.3.2	Determinación del Potencial zeta	175
4.1.3.3	Cálculo de la Densidad de carga superficial ( $\sigma$ )	183
4.2	Formación de compuestos de coordinación entre cationes metálicos y polímero iónico, entre un precursor y un ión metálico	188
4.2.1	Cromo (III) con ZW VIII	191
4.2.2	Cobre (II) con ZW IV	194

4.2.3 Niquel (II) con ZW V	196
4.2.4 Hierro (III) con ZW IV	199
4.2.5 Plomo (II) con ZW IV	202
4.2.6 Cobalto (II) con ZW IV	203
4.2.7 Cromo (VI) con ZW 56	206
4.2.8 Zinc (II) con Precursor lote 2	208
4.2.9 Cromo (III) en agua residual de curtiduría con ZW V	211
4.2.10 Arsénico (III) con ZW V y con precursor lote 2	213
4.2.11 Floculación en la reducción de lodos con ZW II, ZW III, ZW V y N-EtBr	215

## CAPITULO 5

CONCLUSIONES	217
TRABAJO A FUTURO	219
BIBLIOGRAFÍA	220

*RESUMEN*

La generación de aguas residuales es un problema de suma importancia, su tratamiento y el reuso de la misma es un reto para los gobiernos de todo el mundo para satisfacer los parámetros específicos de calidad. Un método de tratamiento de aguas residuales es el proceso de floculación, en él se usan diferentes tipos de materiales, y recientemente ha tenido auge el empleo de los polímeros hidrosolubles por ser amigables con el medio ambiente. Teniendo en cuenta la necesidad primordial de purificar toda clase de aguas residuales que contengan materia orgánica y metales pesados (tóxicos al ser humano), se propuso como objetivo de este proyecto de investigación la síntesis, caracterización y propiedades de agentes floculantes de polímeros zwitteriónicos del tipo N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) (polímero anfótero) y polímeros tipo sal cuaternaria de amonio ( $N^+R_4$ ) (polímero catiónico). Estos polímeros iónicos fueron obtenidos al funcionalizar al polímero precursor poli(N,N-dimetilaminoetilmetacrilato) (PDMAEMA), obtenido por radicales libres. El PDMAEMA se oxidó con peróxido de hidrógeno en medio ácido para obtener el polímero N-óxido, Por otro lado, el PDMAEMA se cuaternizó con halogenuro de alquilo de cadena corta (etilo y metilo) para generar los policationes.

Todos los polímeros obtenidos fueron caracterizados por Análisis Elemental, FTIR, RMN  $^1H$  y  $^{13}C$ , TGA, determinación del Índice de Refracción, determinación del Mw por Dispersión de luz Estática.

Los polímeros zwitteriónico tipo N-óxido son versátiles en su aplicación como floculantes, ya que pueden actuar como polianfóteros o polielectrolitos dependiendo del valor del pH de la solución.

Debido a que en la reacción de obtención del N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) se tenía como disolvente al ácido acético que para eliminarlo se usaron dos técnicas: de neutralización con NaOH y eliminación con resina de intercambio iónico. Se obtuvieron materiales N-óxidos con diferentes concentraciones de acetato de sodio y propiedades floculantes y de ligando. Para confirmar la caracterización del polímero N-óxido debido a la presencia de esta sal y su efecto en los procesos de floculación y en la eliminación de metales, se realizaron diferentes estudios que incluían la espectroscopía de RMN  $^1H$  y  $^{13}C$  al ácido acético en función del pH y la termogravimetría del acetato de sodio.

El proceso de floculación de ambos tipos de polímeros fueron estudiado por la técnica de Prueba de Jarras sobre aguas residuales obtenidas de la planta de tratamiento de aguas de la UAM-I, donde se midió la turbidez de las soluciones antes y después de agregar el polímero, las variables estudiadas fueron la dosis de polímero y el pH. La conformación y las propiedades fisicoquímicas de los polímeros en función del pH fue estudiada por las técnicas de Viscosimetría capilar y potencial zeta.

Se calculó la densidad de carga superficial en los polímeros y se propusieron los mecanismos por los cuales los polímeros flocularon.

Con respecto a los policationes ( $N^+R_4$ ) sintetizados, el bromuro de poli(N,N-dimetiletilamonioetilmetacrilato) presentó la mayor eficiencia en la floculación al eliminar el 80% de los sólidos suspendidos de las aguas residuales estudiadas.

Durante el desarrollo de la investigación se encontró que el polímero precursor puede actuar también como ligando y como floculante; aunque ambos procesos se llevaron a cabo en tiempos largos (aproximadamente 6 h).

Mediante la técnica de UV-Vis se identificó la unión del ligando con el ion metálico cuando se formaron los compuestos de coordinación  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Cr}^{+6}$ . Los polímeros Nóxido purificados con resina de intercambio iónico generaron complejos estables con los iones metálicos arriba indicados excepto el  $\text{Co}^{+2}$ .

## INTRODUCCIÓN

Un polímero es un compuesto químico de alto peso molecular, y puede ser generado por la naturaleza o ser sintetizado en un laboratorio. Los polímeros sintéticos son materiales relativamente nuevos que tienen aplicación en diferentes áreas.

En el proceso de polimerización se hacen reaccionar químicamente entre sí a muchas moléculas de un reactivo (monómero), las cuales se acomodan en forma secuencial formando la cadena principal o el esqueleto carbonado del polímero. Si sólo se usa un tipo de monómero, se obtendrá un homopolímero, pero en el caso de que se usen dos tipos de monómeros se obtendrá un copolímero.

Existen polímeros que son iónicos, ya que en su estructura se encuentran presentes cargas positivas y/o cargas negativas, siendo clasificados como policatiónicos, polianiónicos y polianfolitos. A los dos primeros se les conoce con el nombre genérico de polielectrolitos, y al último tipo se denomina polímero zwitteriónico.

Los polímeros zwitterionicos poseen un momento dipolar diferente de cero debido a la presencia de las cargas opuestas y la electronegatividad de un elemento, propiedad por la que son solubles en agua y además manifiestan propiedades muy atractivas como: la floculación, complejación con iones metálicos y la conductividad iónica.

Un polímero floculante empleado en plantas de tratamientos de aguas residuales debe cumplir con las especificaciones establecidas en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.

El uso de los polímeros floculantes en el tratamiento de aguas residuales es recomendable debido a que se utilizan en dosis bajas y producen menores cantidades de lodos con respecto a los floculantes o coagulantes inorgánicos.

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar, caracterizar y aplicar dos tipos de polímeros iónicos en el tratamiento fisicoquímico de aguas residuales de desecho doméstico e industrial. Los polímeros son del tipo zwitteriónico tipo N-óxido y una sal cuaternaria de amonio. Ambos polímeros se generan a partir del monómero N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) que tiene una amina terciaria en su estructura, ésta no sufre alteración química cuando se realiza la polimerización al obtener el polímero poli(dimetilaminoetilmetacrilato) (PDMAEMA), que es un compuesto neutro.

Las poliaminas terciarias pueden ser oxidadas para generar un grupo funcional N-óxido por cada grupo amina; en el polímero zwitteriónico ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) obtenido existe la carga positiva y la carga negativa en la misma cadena, por lo que es un compuesto eléctricamente neutro con alto momento dipolar.

Las poliaminas terciarias también pueden ser cuaternizadas, donde cada amina es alquilada con el bromuro de etilo, generando la sal cuaternaria de amonio  $N^+-(R)_4 Br^-$ ; la carga positiva está localizada sobre la cadena polimérica (polication) y el contraion, que es el ion bromuro, se encuentra fuera de la cadena.

Ambos polímeros desarrollan la capacidad de flocular materia suspendida en aguas residuales, habilidad que se comprobó al realizar la prueba de jarras en agua residual obtenida del cárcamo de la UAM-I.

El polímero zwitteriónico tipo N-óxido (polianfolito) tiene la propiedad de ser un ligando que se une los cationes de los metales pesados, formando compuestos de coordinación metálicos o complejos metálicos. La investigación se realizó con soluciones del cloruro de los cationes:  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ , y con el ión  $\text{Cr}^{+6}$  que se encuentra la solución de  $\text{K}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ . Las soluciones fueron preparadas en el laboratorio. Es importante señalar que los cationes metálicos utilizados son los que aparecen en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 como tóxicos al cuerpo humano, excepto el  $\text{Co}^{+2}$ .

La poliamina terciaria también posee un par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno de cada unidad monomérica, con lo cual puede formar complejos con los cationes metálicos, se estudió la complejación entre la poliamina y el  $\text{Zn}^{+2}$  en función del tiempo. Otra parte del estudio sobre el poder complejante del polímero N-óxido consistió en el uso de aguas de desecho de una industria de curtiduría, que contiene el ion  $\text{Cr}^{+3}$ , donde se obtuvieron resultados preliminares satisfactorios.

A los polímeros N-óxido y la sal cuaternaria por separado, se les determinó indirectamente el valor del potencial zeta ( $\zeta$ ) mediante la medición de la movilidad electroforética de los polímeros (partículas) cargados al aplicar un campo eléctrico débil. Estas pruebas nos permiten conocer el tipo de carga externa que poseen los polímeros iónicos, y calcular el valor y signo de la densidad de carga superficial correspondiente.

Al realizar el estudio de la variación del potencial zeta en función del pH para un polímero iónico, conocemos la variación de su densidad de carga superficial en función del

pH, entonces, se puede proponer la estructura del polímero a los diversos valores de pH y el mecanismo que se lleva a cabo en el proceso de desestabilización de la materia orgánica presente en las aguas residuales.

Es importante mencionar que al poseer una carga positiva y una carga negativa en la unidad repetitiva, el polímero zwitteriónico tipo N-óxido puede unirse a grupos de carga opuesta, ofreciendo ser un material con un campo de aplicación amplio.

La organización de la tesis es la siguiente:

En el capítulo 1 se dan los antecedentes teóricos mínimos requeridos para introducir al lector en el mundo de los polímeros, la situación del agua necesidades y purificación y sobre los compuestos de coordinación o complejos metálicos. Así mismo se plantean los objetivos de la tesis.

Los métodos experimentales empleados para la síntesis, caracterización y aplicaciones de los polímeros obtenidos, se describen en el capítulo 2.

Los resultados como el análisis de ellos se presentan en el capítulo 3, donde se integra toda la información obtenida en todos los procesos.

En el capítulo 4 se dan las conclusiones obtenidas al integrar toda la información recopilada en la caracterización y en las aplicaciones de los polímeros.

El capítulo 5 muestra la bibliografía consultada para fundamentar este trabajo de investigación.

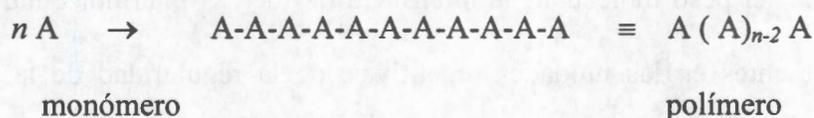
## CAPITULO 1

### *ANTECEDENTES*

#### 1.1 POLÍMEROS

Cuando hablamos de sustancias químicas, regularmente pensamos en moléculas de bajo peso molecular, no obstante, en la naturaleza encontramos muchas sustancias de peso molecular muy grande, como el almidón y la celulosa que se encuentran en las plantas, las proteínas y los ácidos nucleicos que están presentes en plantas y en animales.

El vocablo polímero es definido como una molécula muy grande en tamaño y de elevado peso molecular, conformada de unidades estructurales repetitivas llamadas monómeros, unidas por enlaces covalentes. Por cada unidad estructural existe un grupo relativamente simple de átomos con un ordenamiento espacial específico.



El requerimiento esencial para que una molécula sea considerada como un monómero es que debe tener dos o más sitios de enlace, por donde se unen a otros monómeros para formar el polímero. El número de sitios de enlace es conocido como la funcionalidad de un monómero en una reacción dada.<sup>1-4</sup>

Los sitios de enlace pueden ser del mismo o de diferente grupo funcional como se muestra en la figura 1.1 <sup>1-4</sup>

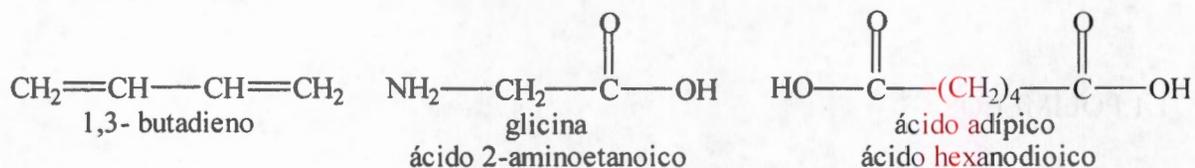


Figura 1.1 Funcionalidad en monómeros

Los polímeros son divididos en orgánicos e inorgánicos, pueden ser de origen natural generados por animales y/o vegetales, o de origen sintético al ser sintetizados por el hombre en un laboratorio, por medio de reacciones químicas, obteniendo polímeros de diferentes pesos moleculares.

Como es sabido, las propiedades físicas y aplicaciones de un polímero son ampliamente determinadas por el peso molecular, la intensidad de fuerzas intermoleculares, los grupos funcionales presentes en las unidades repetitivas, de la regularidad de la estructura del mismo y su flexibilidad. <sup>1, 2, 5-7</sup>

La división más general de polímeros está en función de su método de síntesis, uno de ellos es la polimerización en cadena y otro es la polimerización por crecimiento en etapas que incluye a la polimerización por condensación. <sup>2, 5, 8, 9</sup>

Algunos polímeros se forman a partir de monómeros que contienen en su estructura un enlace doble terminal (monómero vinílico), en la figura 1.2 se muestran dos ejemplos.

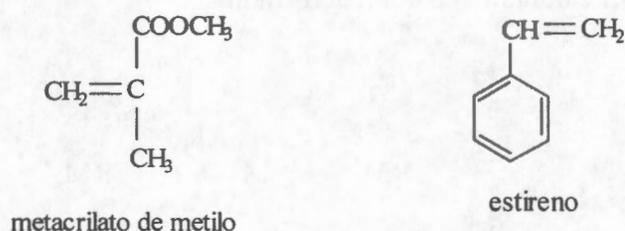
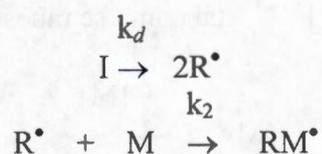


Figura 1.2. Estructuras de monómeros vinílicos

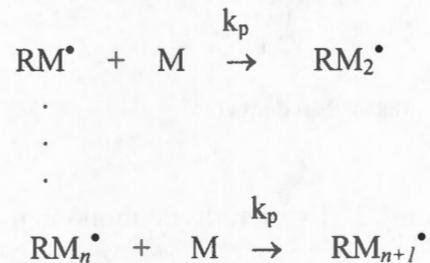
En un monómero con un doble enlace disustituido, la adición de radicales libres promueve su rompimiento de forma homolítica sobre el enlace  $\pi$ , dando las condiciones necesarias para la formación de un polímero, siguiendo un mecanismo radicalico. El doble enlace, también puede sufrir un rompimiento de tipo heterolítico por la adición de un nucleófilo o electrófilo siguiendo un mecanismo iónico en el proceso de polimerización.

La polimerización por adición de radicales libres a un doble enlace, está formada por varias etapas que son:

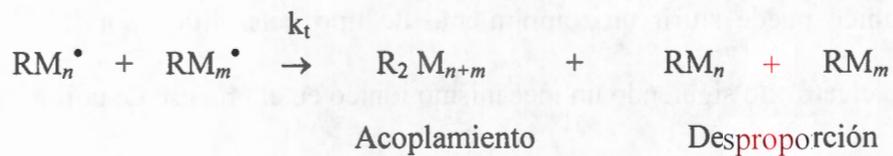
-Etapa de iniciación. Existe la formación de un radical libre del iniciador (I) y la formación de un monómero radicalico ( $\text{RM}^\bullet$ )



-Etapa de propagación. Aumenta el tamaño de la cadena y se obtienen macrorradicales de diferente tamaño, considerando la misma constante de propagación independientemente del tamaño del macrorradical.



-Etapa terminal, donde la terminación se produce por acoplamiento de dos macrorradicales o por desproporción



En la polimerización en cadena, el producto final tiene la unidad estructural manteniendo la misma fórmula molecular que la del monómero utilizado.<sup>5, 8, 10</sup>

En general, el peso molecular Mw de los polímeros depende de la concentración del monómero [M] y del iniciador [I],<sup>11,12</sup> tal como se muestra en la ecuación (1):

$$\text{Mw} \propto \frac{[\text{M}]}{[\text{I}]^{1/2}} \quad (1)$$

## 1.2 POLIMERIZACIÓN EN MASA POR RADICALES LIBRES

Retomando el tema de la reacción de polimerización en cadena y en su modalidad de reacción en cadena por radicales libres, puede llevarse a cabo mediante la técnica de polimerización en masa, proceso que tiene características muy particulares. La conversión de un monómero a un polímero en la ausencia de disolvente o agentes dispersantes, es una técnica simple llamada polimerización en masa, donde se obtiene un polímero de alta pureza. La polimerización en masa por radicales libres, es una síntesis que involucra solo al monómero y al iniciador de radicales libres que puede estar solubilizado en el monómero o en la mínima cantidad de disolvente, en el cual el monómero también es soluble. Para que se disocie el iniciador y genere los radicales libres, el sistema debe ser calentado a la temperatura adecuada.

Debido a que la polimerización por radicales libres es exotérmica, el control de la temperatura de reacción es un poco difícil ya que conforme avanza la reacción de polimerización, la viscosidad de la mezcla de reacción se incrementa rápidamente con la formación del polímero, de tal manera que la agitación de la mezcla es difícil conforme pasa el tiempo y no se favorezca la disipación del calor generado en la reacción, teniendo como consecuencia que la difusión del monómero sea lenta y por consiguiente que el peso molecular no aumente, obteniéndose una amplia distribución de pesos moleculares.

Un sistema prototipo que es relativamente simple, consta de un reactor enchaquetado que se mantiene a temperatura constante durante todo el tiempo de reacción, con corriente de nitrógeno y agitación mecánica.<sup>2,11,37</sup>

### 1.3 POLÍMEROS IONICOS

En el amplio mundo de los polímeros existen algunos que en su estructura se encuentran presentes cargas positivas y/o cargas negativas, llamados polímeros iónicos, siendo clasificados como polímero catiónico (carga positiva), polímero aniónico (carga negativa) y polímero anfólito también llamado zwitteriónico (carga positiva y carga negativa).

En la figura 1.3 aparece un ejemplo de cada tipo de polímero.<sup>11, 13-15</sup>

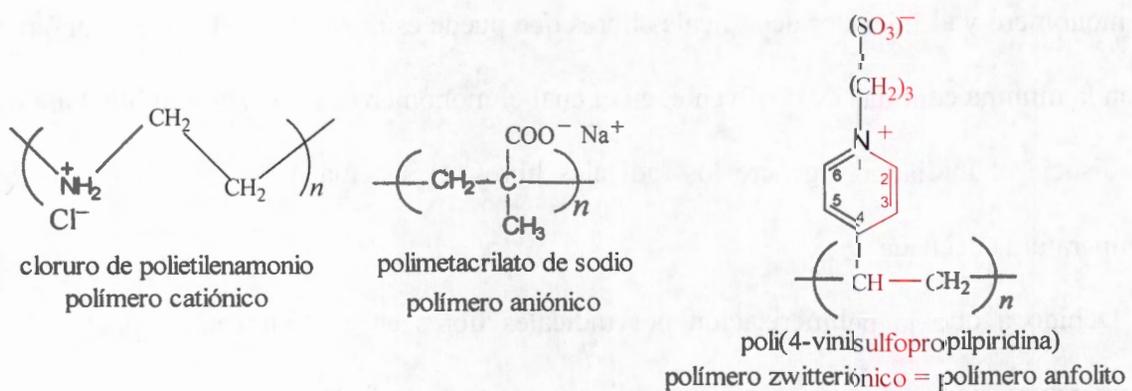


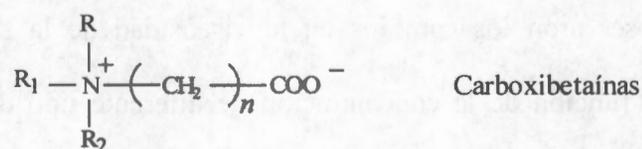
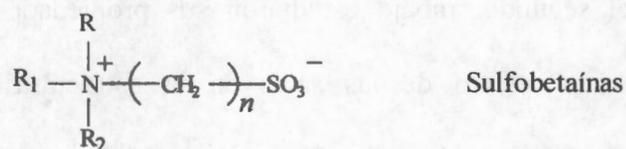
Figura 1.3 Ejemplo de polímeros iónicos

Los dos primeros se les conoce con el nombre genérico de polielectrólitos, donde la carga soportada en un átomo de la cadena principal siempre está acompañada por un contraión que se encuentra fuera de la cadena polimérica; la unión entre las cargas es del tipo electrostática. La presencia de las cargas opuestas genera un dipolo permanente. En el polímero zwitteriónico, el catión y el anión están unidos por enlaces covalentes en la cadena principal del polímero, se neutralizan entre sí, produciendo las llamadas sales internas y generan un dipolo permanente<sup>11,13,15-23</sup>

### 1.3.1 POLÍMEROS ZWITTERIÓNICOS

Los polímeros zwitteriónicos poseen una estructura química única, contienen grupos funcionales que no son ionizables, debido a que las cargas opuestas están localizadas sobre átomos que pertenecen a dichos grupos y son parte de la cadena polimérica, los átomos pueden ser adyacentes o estar separados por dos o más enlaces. Debido a las cargas presentes, existen atracciones coulombicas intramoleculares a lo largo de la cadena polimérica, provocando que la macromolécula se compacte y tenga una baja viscosidad.<sup>23</sup>

A continuación se dan tres ejemplos de polímeros zwitteriónicos, en los cuales se puede observar que la distancia entre las cargas varía.<sup>28</sup>



En el caso de que las cargas del polianfolito sean neutralizadas con dos iones de carga opuesta o con una molécula que tenga dos cargas opuestas, éste es convertido en un polielectrolito, los contraiones se encuentran fuera de la cadena polimérica. Se tiene como antecedente que un polielectrolito tiene alta viscosidad en solución, como resultado de las repulsiones de los grupos con carga iónica a lo largo de la cadena principal, pero al

adicionarle una sal, estas interacciones disminuyen generando una compactación del polímero y como consecuencia la disminución de la viscosidad conforme aumenta la concentración de la sal. A este proceso se le conoce como comportamiento polielectrolito.<sup>21</sup>

Holt y Nasrallah en 1968, encontraron que el poli(2-vinilpiridina-1-óxido), polímero que es un zwitteriónico, inhibe la fibrogénesis asociada a la inhalación de polvo de sílica. La sílica es descompuesta por las células y genera el ácido salicílico, electrolito que al estar en contacto con el polímero N-óxido causa que su cadena se expanda, con un incremento en la viscosidad.<sup>24</sup>

Monroy-Soto y Galin en 1984 trabajaron con polímeros zwitteriónicos del tipo sulfopropilbetainas y poli(amina N-óxido). En su primer trabajo realizaron la síntesis y su caracterización, en el segundo trabajo estudiaron sus propiedades en solución con la finalidad de entender el efecto de las sales en la estructura del polímero, como consecuencia de la expansión de la cadena favorecida por la presencia de sales. Adicionalmente, observaron los cambios en la viscosidad de la solución del polímero zwitteriónico como función de la concentración de diferente tipo de sales en soluciones diluidas, comprobando que estos polímeros presentan un comportamiento “antipolielectrolito”.<sup>25,26</sup>

Koberle y Laschewsky sintetizaron una serie de poli(alcanosulfonatos de amonio) derivados de ésteres y amidas de los ácidos acrílico y metacrílico, de ellos estudiaron su miscibilidad con sales inorgánicas.<sup>27</sup> De igual manera Bernilova et al. estudiaron el comportamiento de copolímeros de polisulfobetainas al adicionarles sales iónicas suaves y demostraron el comportamiento “antipolielectrolito” al observar que la viscosidad intrínseca del polímero aumenta.<sup>28</sup>

Galín et al. al trabajar con poli(amóniosulfopropilbetainas) encontraron que estos compuestos presentan uno de los momentos dipolares más altos en materiales poliméricos con valores mayores a 20 D.<sup>29,30</sup>

Sato et al. sintetizaron y caracterizaron al poli(dimetilaminoetilmetacrilato N-óxido) y encontraron que forma complejos con algunos metales como Cu(II), Zn(II) y Co(II), pero la síntesis y la reacción de complejación la realizan en medio alcohólico de metanol.<sup>31</sup>

Nasrallah obtuvo como resultado un sistema biológico para eliminar un ión tóxico como el Hg (II), al estudiar la interacción entre el poli(2 vinilpiridina N-óxido) con el cloruro de mercurio en medio acuoso, formando quelatos estables. Además demostró que aumenta la conductividad del polímero y la dependencia de la viscosidad del polímero en función de la concentración de un polielectrolito externo y de la temperatura.<sup>32</sup>

Luneau et al. usaron una familia de quelatos estables, de tipo biperidina y fenantrolina N-óxido N-oxil biradicales, para unirlos al cobre(II) y níquel (II), formando complejos estables, los cuales presentan fuerte antiferromagnetismo a bajas temperaturas.<sup>33</sup>

Mizutani et. al. sintetizaron el complejo entre la tetramesitilporfirina N-óxido con el hierro (III), en su caracterización encontraron que en el enlace entre el N de la porfirina y el metal, está intermedio el oxígeno del N-óxido, es decir forma un puente. Este trabajo provee la primera evidencia espectroscópica para el enlace Fe-O-N.<sup>34</sup>

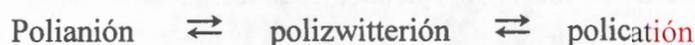
Teniendo en cuenta las aportaciones de los investigadores que trabajaron con polímeros zwitteriónicos, podemos decir que éstos manifiestan propiedades que los hacen dignos de estudio, siendo algunas de ellas: momento dipolar alto, higroscópicos, solubles en agua, floculan, conductores iónicos y muestran un comportamiento antipolielectrolito en presencia de sales. Tanto los polímeros aniónicos y los polímeros zwitteriódicos con las cargas negativas externas, pueden actuar como ligandos y enlazarse a iones metálicos

### 1.3.2 EFECTO DEL pH SOBRE LA ESTRUCTURA DEL POLI(ZWITTERIÓNICO)

Los polímeros zwitteriónicos tienen la característica de comportarse adicionalmente como policationes o polianiones dependiendo del pH del medio.

Holt y Nasrallah al trabajar con poli(4-vinilpiridina N-óxido), asumieron que el cambio en su viscosidad intrínseca en función del pH, es debido a que el óxido se puede protonar a pH ácido, mientras que en pH neutro solo se hidrata y en pH básico se une a un hidroxilo.<sup>24</sup>

Por lo tanto ellos proponen que un polímero zwitteriónico presenta los siguientes tipos de asociación:



Estas observaciones están en concordancia con Kathmann y McCormick al trabajar con 4-(2-acrilamido-2-metilpropanodimetilamonio)butanoato. Ellos proponen que este polímero zwitteriónico sufre el mismo tipo de transiciones en función del pH de la solución.<sup>35</sup>

Con estas observaciones, un polímero zwitteriónico experimenta una reacción ácido-base, por lo cual es poseedor de un carácter anfótero, y como es un compuesto dipolar en cualquiera de sus estructuras son sales internas, lo que las hace ser interesantes para ser estudiadas y con diversas aplicaciones en diversos campos. El valor o el intervalo de pH en el cual el zwitterión es estable y neutro eléctricamente (punto isoeléctrico), depende de la naturaleza y la estructura de la unidad repetitiva en el polímero.<sup>13,36</sup>

En virtud de las propiedades antes mencionadas, los polímeros zwitteriónicos pueden ser utilizados en: elaboración de pilas secas, fabricación de textiles, tratamiento de aguas

residuales, formación de compuestos de coordinación con metales de transición, en la recuperación terciaria del petróleo, fabricación de pantallas electrocrómicas, y otras.

#### 1.4 OBTENCIÓN DE POLÍMEROS IÓNICOS

La materia prima es un monómero que en su estructura contenga un doble enlace y una amina terciaria, de la polimerización del monómero se obtendrá una poli(amina terciaria) siendo este el compuesto que se funcionalizará para obtener los polímeros iónicos.

##### 1.4.1 AMINA TERCIARIA

En una amina terciaria existen tres enlaces del tipo covalente polar entre un grupo alquilo y el nitrógeno, además un par de electrones libres como se muestra en la figura 1.4. La molécula tiene un momento dipolar total diferente de cero ( $\mu \neq 0$ ) que es permanente, este parámetro nos permite explicar su reactividad y sus propiedades físicas.<sup>36,38</sup>

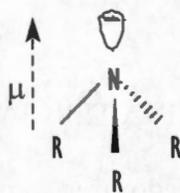


Figura 1.4 Estructura y momento dipolar permanente de la amina terciaria

Por la presencia del par no compartido de electrones del nitrógeno, las aminas son consideradas como bases de Brønsted y Lowry, así como de Lewis. La fuerza básica de las aminas está en función del tipo y tamaño de los sustituyentes los que hacen que disminuya

o aumente su polaridad. En química orgánica se considera la amina terciaria como un nucleófilo que puede reaccionar con un electrófilo.<sup>36</sup>

#### 1.4.2 POLIMERIZACIÓN DE LA AMINA TERCIARIA

Es importante tener en cuenta que, al realizar una polimerización en masa por radicales libres a un compuesto químico que en su estructura tenga un doble enlace y una amina terciaria, esta última no sufra reacción química alguna cuando se obtiene la poli(amina terciaria) correspondiente, que es una macromolécula neutra.

La amina terciaria que se utilizó como monómero es N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA)

#### 1.4.3 FUNCIONALIZACION DE POLI(AMINA TERCIARIA)

En general una amina puede ser funcionalizada, al convertirla en otro grupo funcional que presenta propiedades químicas y físicas muy diferentes a las de ella misma. En este trabajo se realizó la oxidación y la cuaternización de poli(DMAEMA).

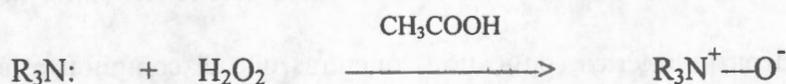
##### 1.4.3.1 OXIDACIÓN DE POLI (AMINA TERCIARIA)

En una reacción óxido-reducción (redox) en general se produce una transferencia de electrones de una especie a otra.<sup>39,40</sup> Los compuestos orgánicos también sufren reacciones redox, pero la transferencia de electrones no suele ser completa como en los inorgánicos.

La reacción de oxidación consiste en la formación de un enlace entre el carbono y un átomo más electronegativo que él, por otro lado, la formación de un enlace entre el carbono y un átomo menos electronegativo que él, se denomina reducción. En forma general

podemos decir que la oxidación en química orgánica implica la ganancia de oxígeno y/o la pérdida de hidrógeno, mientras que la reducción es la pérdida de oxígeno y/o la ganancia de hidrógeno.<sup>38,41</sup>

Las poli(aminas terciarias) pueden ser oxidadas con peróxido de hidrógeno en ácido acético glacial como medio de reacción, para obtener un grupo funcional N-óxido ( $N^+-O^-$ ) por cada unidad repetitiva.<sup>24-26,31</sup> En la formación del grupo N-óxido, el par de electrones libres del nitrógeno es enlazado al átomo de oxígeno mediante un enlace covalente coordinado, generando así el polímero zwitteriónico tipo N-óxido, en el cual existe la carga formal positiva sobre el átomo de nitrógeno y la carga formal negativa en el átomo de oxígeno, dando un compuesto eléctricamente neutro, estable e interesante.<sup>38,42</sup> La reacción de oxidación es la siguiente:

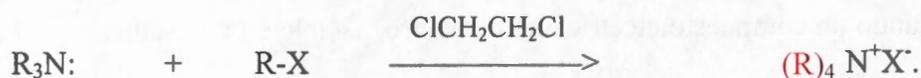


Los óxidos de aminas terciarias pueden descomponerse solamente a altas temperaturas al utilizarlos como intermediarios en algunas reacciones de eliminación en la obtención de alquenos, donde la carga formal sobre el oxígeno actúa como una base interna (Reacción de Cope), o en las reacciones de transposición aniónica (Transposición de Meisenheimer) para obtener oxiaminas  $[R-O-N(R_2)]$ .<sup>38</sup>

Algunos investigadores han realizado la oxidación como Ochai en 1953<sup>43</sup>, Holt y Nasrallah en 1968<sup>24</sup>, Sato en 1984<sup>31</sup>, Monroy-Soto y Galin en 1984<sup>25,26</sup>, para obtener los polímeros N-óxido correspondientes de las aminas terciarias que ellos emplearon.

### 1.4.3.2 CUATERNIZACIÓN DE LA POLI(AMINA TERCIARIA)

La conversión de una amina terciaria a una sal cuaternaria de amonio, es conocida como la reacción de Menshutkin<sup>41</sup>, en la cual el par de electrones libres de la amina terciaria forma un enlace covalente coordinado con un átomo de carbono que proviene de un halogenuro de alquilo. Es muy importante señalar que el átomo de nitrógeno tetracoordinado resultante no posee ningún átomo de hidrógeno y adquiere una carga formal positiva que es neutralizada por la presencia del halogenuro (contraión) correspondiente y la unión entre los iones es de tipo electrostática, la reacción correspondiente es:



Una poli(aminaterciaria) también sufre la reacción de Menshutkin, la carga positiva queda en la cadena polimérica (policación) mientras que el contraion está fuera de ella. Normalmente las sales cuaternarias de amonio son sólidos inodoros, neutros y solubles en agua por presentar un momento dipolar diferente de cero; mientras que las aminas son líquidas, con olor característico y son ligeramente solubles en agua.<sup>38,41,44,45</sup>

El polielectrolito tipo sal cuaternaria de amonio, es una macromolécula polar, soluble en agua, tienen un amplio campo de aplicaciones, como en los casos que se mencionan a continuación.

Hui et al. utilizaron al monómero cloruro de 2-dimetilaminoetilmetacrilato, para copolimerizarlo con fibras de celulosa, con el objetivo de aumentar la absorción de agua de las fibras.<sup>46</sup>

En el año de 1994 Chang et al. prepararon copolímeros de acrilamida con el bromuro de dimetildodecil(2-acrilamidoetilamonio), para estudiar el efecto del dodecilsulfato de sodio en las propiedades del copolímero.<sup>47</sup> Mitra et al, desarrollaron una nueva clase de reactivos que son usados en la  $\alpha$ -halogenación de compuestos carbonílicos y la oxidación de alcoholes. Los reactivos fueron sintetizados al entrecruzar por separado a la N,N'-metilénbisacrilamida (N,N'-MBA) con las sales dicloroyodato ( $\text{ICl}_2^-$ ), tetracloroyodato ( $\text{ICl}_4^-$ ) y dibromoyodato ( $\text{IBr}_2^-$ ) de poli[N-(2-aminoetil)acrilamida]trietil amonio.<sup>48</sup>

En Japón, Chai et al. generaron copolímeros entre poli(acrilonitrilo) y halogenuros de (N,N-dimetilalquilamonioetilmetacrilato) que son usados como membranas en el proceso de ultrafiltración.<sup>49</sup>

## 1.5 AGUAS RESIDUALES

El humano vive gracias al agua dulce y al agua potable, depende de su abastecimiento, así como de su calidad, la cual debe ser la adecuada para mantener los cuerpos hidratados, para prevenir y evitar la transmisión de todo tipo de enfermedades.

Aparte de una cantidad relativamente pequeña de agua atmosférica en forma de vapor, hay dos tipos importantes de agua en la superficie terrestre: el agua dulce y el agua de los mares y océanos. El agua salada corresponde alrededor del 97% del agua total que se encuentra en el planeta y el agua dulce corresponde solo al 3 %.

Cuando un producto de desecho se incorpora al agua, la mezcla resultante recibe el nombre de agua residual o agua contaminada,

Las aguas dulces y oceánicas son contaminadas por el hombre por diferentes métodos, con desechos que contienen residuos orgánicos (que pueden ser o no biodegradables) y/o inorgánicos (sales insolubles y metales pesados tóxicos al hombre), también con microorganismos. El origen, composición y cantidad de los desechos dependen de donde se utilice el agua, ya sea en uso urbano, agrícola o industrial.

Frecuentemente el agua residual muestra un cierto grado de turbidez, acompañada de un olor desagradable y son clasificadas como:

- \* domésticas, contienen los desechos de las actividades cotidianas de las personas
- \* de infiltración, posee todo el desecho que el agua de lluvia arrastra, durante su trayectoria hacia los conductos de alcantarillado
- \* industriales, albergan lo que desechan todo tipo de industrias

Las aguas residuales domésticas y de infiltración, se engloban en el término de aguas residuales municipales.<sup>44,45,67-71</sup>

México tiene una extensión territorial de casi 2 millones de km<sup>2</sup>, y a lo largo del país se encuentran 653 acuíferos, en el año 2004 se publicó que eran 188 acuíferos disponibles y 102 estaban sobreexplotados.<sup>70</sup> Mientras que en el 2005 y 2007 los disponibles fueron 202 de los cuales 104 son sobreexplotados.<sup>71</sup> Del agua que se extrae de los acuíferos, aproximadamente el 60 % se distribuye para todos los usos y de este porcentaje, el 76.75% se usa en el sector agropecuario, el 13.99% en el sector de abastecimiento público y el 9.26% en el sector de la industria autoabastecida, estos datos son acumulados a Diciembre de 2007.<sup>71</sup>

En cuestión de población del Documento Estadísticas del Agua en México en sus diversas ediciones se obtuvieron los datos de población total, urbana y rural que se muestran en la tabla 1.1. De los censos generales de población y vivienda del INEGI y las proyecciones de población de CONAPO se adquirieron los datos del año 2010 y 2015

Tabla 1.1 Población de México

Año	Población (millones de habitantes)		
	Total	Urbana	Rural
2000	97.48	72.76	24.72
2005	103.26	78.98	24.28
2010	111.70	85.30	26.40
2015	112.68	88.40	24.28

Analizando las cifras en la tabla 1.1, podemos observar que la población urbana aumentará más que la población rural., por lo tanto la necesidad de contar con agua para el abastecimiento público se incrementará, y por consiguiente también será necesario mayor explotación de los cuerpos de agua, generando que la reserva del agua subterránea se esté minando a un ritmo acelerado.

Es de suma importancia tener conciencia de que el agua dulce es un recurso no renovable que se esta agotando, no se recupera con el mismo grado de pureza al darle el tratamiento a las agua residuales.

Al tener el problema inminente del agotamiento de los cuerpos acuíferos naturales superficiales y subterráneos, aunado al problema de la generación de agua residual de cualquier tipo; se desprende el objetivo primordial e inmediato de dar un tratamiento adecuado a éstas, para que puedan ser reutilizadas en el consumo humano, en la agricultura

y en las industrias. Para cumplir este objetivo se necesitan plantas eficientes para su tratamiento.

En el capítulo. 4 del Documento Estadísticas del Agua en México 2007, se señala que hasta Diciembre de 2006, se generaron 425 (m<sup>3</sup>/s) de aguas residuales, de estos en la tabla 1.2 aparecen los caudales municipales e industriales generados, el caudal y el porcentaje de cada uno de ellos que recibió tratamiento.

Tabla 1.2 Cifras de caudales y porcentajes de tratamiento de aguas residuales en México,

Tipo de aguas residuales	Caudal generado (m <sup>3</sup> /s)	Caudal que recibió tratamiento (m <sup>3</sup> /s)	% del caudal que recibió tratamiento
Municipales	242	74.4	30.7
Industriales	183	27.7	15.1
Total	425	102.1	24.0

En México se tienen plantas de tratamiento de aguas municipales e industriales, en la tabla 1.3 aparece el número de plantas en operación, la capacidad total de ellas, el caudal tratado y el porcentaje de tratamiento hasta diciembre de 2006, podemos ver que en promedio, sólo se trata el 70% del agua contaminada, con respecto a su capacidad.<sup>71</sup>

Tabla 1.3 . Plantas de tratamiento de aguas residuales en México

Plantas	No. de plantas en operación	Capacidad (m <sup>3</sup> /s)	Caudal tratado (m <sup>3</sup> /s)	Porcentaje de tratamiento
Municipales	1593	99.76	74.4	74.6
Industriales	1868	42.23	27.7	65.6

Al considerar los datos, encontramos que la cantidad de agua que se trata es muy baja en comparación con el del caudal que se genera, además de que solo el 1% del agua tratada es utilizada. La justificación para no tratar las aguas residuales es que se cuenta con un número limitado de plantas de tratamiento y no operan a su máxima capacidad.<sup>71</sup>

La Comisión Nacional del Agua (CNA) junto con El Instituto Nacional de Ecología expidieron en forma coordinada dos Normas Oficiales Mexicanas para controlar los contaminantes en las aguas residuales y una para las aguas tratadas. La Secretaría de Salud en coordinación con la CNA y otras entidades de gobierno elaboró la norma NOM-127-SSA1-1994 para la potabilización del agua.

En la tabla 1.5 aparecen estas Normas, tres de ellas hacen mención de los contaminantes metálicos presentes en los diferentes tipos de aguas residuales y que son tóxicos al ser humano en ciertas cantidades, la cuarta se enfoca al agua de uso y consumo humano.

Tabla 1.5 Normas Oficiales Mexicanas, lo que regulan y año de publicación

NORMA	REGULACION
NOM-001-SEMARNAT-1996 <sup>72</sup>	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales
NOM-002-SEMARNAT-1996 <sup>73</sup>	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal
NOM-003-SEMARNAT-1997 <sup>74</sup>	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público
NOM-127-SSA1-1994 <sup>75</sup>	Salud Ambiental, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización

De cada una de las Normas se recopiló el valor del límite máximo permisible del contaminante metálico en los diferentes tipos de aguas, los valores se dan en la tabla 1.6

Tabla 1.6 Valor del límite máximo de la concentración de metal en diferentes aguas

Contaminante	NOM-001-SEMARNAT-1996 Promedio diario (mg/L)	NOM-002-SEMARNAT-1996 (mg/L)	NOM-003-SEMARNAT-1997 Promedio diario (mg/L)	NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
arsénico	0.4	Total 0.75	0.4	0.05
cadmio	0.4	Total 0.75	0.4	0.005
cobre	6.0	Total 15.00	6.0	2
cromo	1.5	Cr <sup>+6</sup> 0.75	1.5	Total 0.05
mercurio	0.02	Total 0.015	0.02	0.001
plomo	1.0	Total 1.5	1.0	0.025
zinc	20.0	Total 9.0	20.0	5
níquel	4.0	Total 6.0	4.0	- - - - -
hierro	- - - - -	- - - - -	- - - - -	0.30

Podemos observar que los límites varían de acuerdo al tipo de agua que sea requerida, el valor más pequeño de ellos corresponde al agua potabilizada, debido a que es ingerida por el humano, mientras que los más altos corresponden al agua que se descarga a sistemas de alcantarillado.

## 1.6 FLOCULACIÓN

Las aguas residuales de diferente procedencia deben ser sujetas a técnicas de depuración antes de que sean depositadas en los cuerpos receptores. Para lograrlo se han empleado diversas alternativas, que están en función de la complejidad de sustancias disueltas o

suspendidas en el agua. Los procesos comúnmente empleados consisten de tres tratamientos.

El tratamiento primario comprende: el tamizado de objetos relativamente grandes; el desmenuzado de los que logran pasar las rejillas. Posteriormente el agua es enviada a tanques de sedimentación, donde las partículas de arena gavilla, material orgánico y en general sólidos suspendidos son depositados en el fondo y luego purgados en forma de lodos primarios.

El tratamiento secundario se aplica a las aguas residuales urbanas de ciudades grandes, así como a las aguas procedentes de una gran variedad de industrias, tiene como objetivo principal, reducir la mayor parte de la materia orgánica disuelta, así como los microorganismos y patógenos. El mecanismo es mediante bacterias que pueden desdoblar o degradar la materia orgánica, las partes fragmentadas son aprovechadas para producir más biomasa bacteriana.

El tratamiento terciario es un proceso de depuración más refinado llamado fisicoquímico, incluye la coagulación y sedimentación, la adsorción con carbono activado, la oxidación con ozono o permanganato de potasio y la desmineralización mediante intercambiadores iónicos como las zeolitas o la ósmosis inversa.

Como sedimentación natural debe entenderse a la operación de separar aglomerados más pesados que el agua por acción de la gravedad, formados con partículas pequeñas que se encuentran en solución sin la presencia de un agente externo.

En los casos en que la aglomeración se genere por la adición de productos químicos para eliminar las partículas más finas, se le conoce como coagulación, y cuando con la adición de productos químicos además de separar las partículas en suspensión se logra una disminución o modificación en el contenido de impurezas disueltas, se le llama tratamiento químico, que tiene como consecuencia la reducción de la turbidez o clarificación de las aguas residuales.<sup>67,68</sup>

Cuando en el agua existen partículas muy finas incluso coloides y debido a su tamaño y configuración no es posible eliminarlas fácilmente, lo más recomendable es usar el método conocido como floculación, donde existe la desestabilización de la materia coloidal por la presencia de un floculante que puede ser: inorgánico (electrolito), un polímero iónico o un polianfolito. Cuando el agente floculante y la materia coloidal se unen forman aglomerados llamados flóculos.<sup>76</sup>

El uso del polímero zwitterionico tipo N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) o del polímero sal cuaternaria de amonio es una propuesta para la purificación de aguas residuales mediante la floculación, debido a que se utilizan dosis bajas y producen menores cantidades de lodos con respecto a los coagulantes inorgánicos, y por otro lado el N-óxido podrá eliminar los metales tóxicos presentes, ya que todos los polímeros son solubles en agua.

El proceso de floculación con polímeros se realizaría en un sólo paso y es equivalente a la aplicación del tratamiento secundario y el tratamiento terciario para remover materia orgánica y eliminar los metales pesados. Los polímeros floculantes efectivos son

usualmente lineales, que junto con su alto peso molecular y su densidad de carga superficial, determinan el mecanismo de la floculación.

Algunos casos de floculación por polímeros neutros pueden ser explicados al incrementarse las fuerzas de atracción de Van der Waals.

Cuando un polianfolito adsorbe iones de carga opuesta que provienen de una sal externa (electrolito monovalente) se convierte en un polielectrolito. Donde los iones internos y los externos se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas.

Si consideramos al polímero N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) como una macropartícula esférica de diámetro  $a$ , que depende de la conformación en la que se encuentre el polímero, la carga expuesta o externa en la superficie del polímero, puede ser positiva del nitrógeno o negativa del oxígeno y se unirá a los iones monovalentes, tal como se muestra en la figura 1.8 para el caso de la carga positiva.



Figura 1.8 Adsorción de cargas en la superficie de la partícula polimérica

La unión de iones con el polímero genera una interfase electroquímica, que puede ser entendida como una doble capa eléctrica que se extiende hacia la solución acuosa, como se representa en la figura 1.9, el espesor depende del pH de la solución.

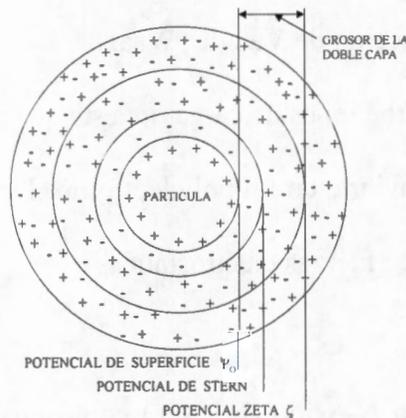


Figura 1.9 Descripción de la doble capa eléctrica

En el modelo básico de la doble capa eléctrica, se forma una capa compacta adyacente a la superficie de la macropartícula, y una parte difusa que se extiende hacia el disolvente, en la doble capa existe una caída de potencial igual a  $-(d\Psi/dx)$ , que es considerada como el potencial zeta  $\zeta$  cuando la distancia entre las cargas tiende a cero, esta propiedad es obtenida como el valor promedio e indirectamente al realizar mediciones de la movilidad electroforética.<sup>77,78</sup> Para tal efecto se hacen las siguientes consideraciones.

Las macromoléculas (polielectrolitos) se disuelven en agua y en presencia de un campo eléctrico débil  $E$ , sufren la electroforésis libre, donde desarrollan un cierto desplazamiento a una velocidad específica hacia el electrodo de carga opuesta, que es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado, de tal manera que:

$$v = \mu E$$

donde la constante de proporcionalidad  $\mu$  es la movilidad electroforética, parámetro que se mide por método espectroscópico.<sup>79</sup> Conociendo el valor de la movilidad electroforética de la muestra, el de la viscosidad  $\eta$  y el de la permitividad  $\epsilon$  del medio, se puede calcular el potencial zeta  $\zeta$  (potencial electrostático) aplicando la ecuación de Smoluchowski

$$\mu = \epsilon\zeta/\eta$$

Recordando que la caída de potencial  $-(d\Psi/dx)$  es considerada como el potencial zeta  $\zeta$ , se puede calcular la densidad de carga superficial (promedio) de la partícula en estudio, mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = -\epsilon\epsilon_0 (d\Psi/dx)_{x \rightarrow 0}$$

donde  $\epsilon_0$  es considerada como la constante dieléctrica del agua 80.1 a 20 °C y  $x \rightarrow 0$  es el grosor de la doble capa.<sup>10,77,80-85</sup>

Los polielectrolitos con densidad de carga superficial diferente de cero y de carga opuesta a la de la materia orgánica, puede llevar a cabo la floculación mediante dos mecanismos: el de puenteo y el de neutralización de carga.

En el mecanismo de puenteo que se muestra en la figura 1.10, la etapa esencial es la adsorción de la materia a separar sobre las partículas de algún segmento del polímero extendido con una densidad de carga óptima, de tal manera que sólo una parte del polímero realiza la floculación.<sup>10</sup>

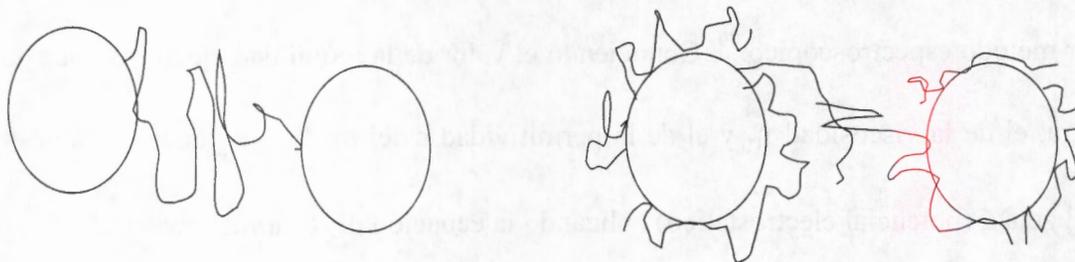


Fig. 1.10 Mecanismo de floculación por puenteo

En el segundo mecanismo que se muestra en la figura 1.11, la densidad de carga superficial del polielectrolito es igual en número pero de signo contrario al de la partícula que se quiere remover. Al acercarse el polímero a las partículas o moléculas contaminantes, estas lo adsorben a través de la parte que tiene la carga positiva o negativa, entonces existe una fuerte interacción electrostática entre el grupo iónico del polímero y los sitios de carga en la superficie de la partícula, realizando una neutralización de carga, reduciendo así, la posibilidad de puenteo con otras partículas o moléculas.

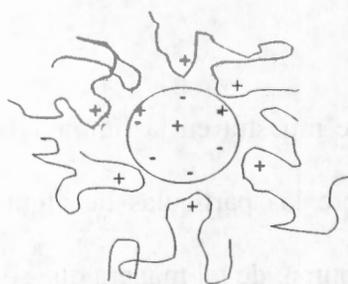


Fig. 1.11 Mecanismo de floculación por neutralización de carga

Una buena floculación es cuando se forman los flóculos grandes en el menor tiempo posible y se utiliza la menor cantidad de floculante, de tal manera que se reduzca la

turbidez de las aguas residuales, además de formar lodos que puedan ser separados y degradados fácilmente. Estos factores son los requeridos en las plantas de tratamiento de aguas residuales aplicando así un proceso eficaz, económico y confiable.<sup>10,77,81,86</sup>

## 1.7 FORMACION DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN O COMPLEJOS

Un compuesto de coordinación o complejo metálico, es un compuesto que esta formado por un catión metálico (átomo central) unido a varios aniones con una o más cargas negativas y/o moléculas neutras, llamados ligandos. Un ligando también llamado base de Lewis o nucleófilo, puede ser neutro o aniónico, pero en su estructura debe tener un elemento electronegativo con un par de electrones libres, que lo hace ser susceptible a una adición electrofílica de: iones metálicos, ácido de Lewis, protones, halógenos y compuestos orgánicos receptores de electrones. Los ligandos que tienen carga negativa, además de formar el enlace coordinado correspondiente con el catión metálico, neutralizan la carga electrostática del metal.<sup>50-60</sup>

Según la Teoría de Enlace Valencia, el átomo central que es un catión de un elemento de transición de la primera serie, debe de tener orbitales híbridos de la misma energía vacíos, ubicados en una estructura geométrica tridimensional bien definida, para que en ellos, los ligandos compartan su o sus pares de electrones sin cederlos, generando el enlace covalente coordinado entre el ión metálico y los ligandos.

Normalmente los compuestos de coordinación en estado sólido o en solución, presentan un color que es observado por el ojo humano; el color es dado por el átomo central, debido a que el catión absorbe energía en la región del Visible, la magnitud de esta energía corresponde a una transición electrónica.

Para poder explicar la presencia del color en los compuestos de coordinación, hacemos uso de la Teoría de Campo Cristalino, donde se considera que el catión metálico tiene 5 orbitales del tipo “d” con la misma energía, estos orbitales son perturbados por la presencia de los ligandos, los cuales al acercarse al átomo central generan una forma geométrica regular, normalmente octaédrica o tetraédrica que están contenidas en la estructura cúbica. Esta perturbación motivada por los ligandos determinará el desdoblamiento de los orbitales atómicos “d”.

Para la geometría octaédrica, el desdoblamiento, genera dos grupos de orbitales, el grupo  $eg$  y el grupo  $t_{2g}$  como se muestra en la figura 1.6, ambos grupos están degenerados y a la vez separados por una barrera energética llamada  $10Dq$  o  $\Delta$ .

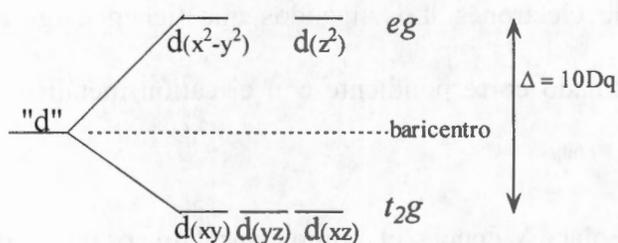


Fig. 1.6 Diagrama de desdoblamiento de los orbitales “d” en un complejo octaédrico

La transición electrónica que se realiza del nivel  $t_{2g}$  al nivel  $eg$ , es conocida como transición electrónica de tipo “d-d”. La magnitud de  $10Dq$  también llamada barrera energética, depende del tipo de ligando, ya que éste puede motivar que el desdoblamiento de los orbitales “d” sea muy grande o pequeño, en otras palabras que sea de campo fuerte o de campo débil, respectivamente, generando que el ión metálico sea de espín bajo o de espín alto.

La energía absorbida para realizar la transición, se manifiesta como una banda de absorción en el espectro Visible, a la que le corresponde una longitud de onda, que dependiendo de la magnitud de la separación entre los niveles  $t_{2g}$  con  $e_g$ , será su posición y por consiguiente el color del compuesto.<sup>54,61-65</sup>

Por otro lado las bandas en un espectro de absorción UV-Visible se pueden explicar, al considerar la Teoría de Campo Ligando, donde se realiza un estudio fino de las transiciones electrónicas que se llevan a cabo entre estados de energía.

En el año de 1954, Tanabe y Sugano presentan un método cualitativo que se puede usar para explicar las transiciones que suceden en un catión con configuración  $d^n$  en un campo cristalino. El método consiste en diagramas de correlación, donde aparecen los estados de energía tanto el basal (considerado como la línea base) y los estados excitados. Donde la diferencia entre las energías de los estados, corresponde a la energía de transición de un electrón.

Una transición debe realizarse entre estados de la misma multiplicidad, y se pueden tener una o más transiciones, las que se presentan en un espectro UV-Visible como bandas de absorción. Se utilizan los diagramas Tanabe-Sugano en la interpretación de los espectros de absorción de varios complejos octaédricos.<sup>50,54,66</sup>

## 1.8.- DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

Un proceso para tratamiento de aguas residuales que se ha usado extensamente es la floculación, que utiliza un material que pueda eliminar las partículas contaminantes que se encuentran dispersas en ellas, dicho material no debe contaminar el medio ambiente, actuar en tiempos cortos y de preferencia sea de bajo costo. Por muchos años se han utilizado sales inorgánicas como coagulantes, pero se tienen las siguientes desventajas: la cantidad usada es muy grande y por ende genera una mayor cantidad de lodos, que pueden causar corrosión en los sistemas donde se realiza la coagulación, solo pueden ser usados en cierto intervalo de pH, ya que las sales se descomponen y pierden su capacidad de coagular.

Los compuestos más utilizados para este fin, son las sales de aluminio y de hierro. Por ejemplo Watanabe et al.<sup>87</sup> emplearon como coagulantes metálicos a las sales: sulfato poliférrico, cloruro férrico y cloruro de polialuminio, para producir flóculos grandes y mecánicamente fuertes. Las sales de hierro y de aluminio, no son completamente solubles en agua y además los coágulos que forman aun después de la filtración quedan suspendidos en el agua, por lo que aumenta la probabilidad de que el humano esté en contacto directo con ellos ya sea por ingestión o por vía cutánea.

Existen evidencias de que la ingesta de sales de aluminio por el humano, podría ser causante de la alta incidencia de la enfermedad de Alzheimer. Debido a esto, actualmente se han empleado los materiales poliméricos para tratamiento de aguas. Se han utilizado para este fin polímeros naturales como los derivados del almidón, los derivados del quitosano y polímeros sintéticos tales como la poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada.

El uso de un polímero sintético iónico soluble en agua, realizará el proceso de floculación sin generar las desventajas que presentan los agentes coagulantes.

Algunos investigadores han trabajado con polímeros solubles en agua en diferentes campos afines al proyecto, por ejemplo:

Holt y Nasrallah<sup>24</sup> estudiaron la interacción electrostática del ácido salicílico con el poli(2 o 4-vinilpiridina-N-óxido), también encontraron que la viscosidad de los polímeros depende del valor del pH, así como los cambios en su estructura. Nasrallah<sup>32</sup> investigó sobre la quelación del poli(2-vinilpiridina N-óxido) con cloruro mercúrico en solución acuosa. En 1984, Sato et al.<sup>31</sup> mencionaron que los polímeros solubles en agua tienen aplicación como floculantes o coagulantes, en el caso de un polímero zwitteriónico tipo N-óxido puede unirse a un metal para formar un complejo en medio alcohólico.

Orta et al.<sup>88</sup> aplicaron los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido como ayuda de coagulación en el tratamiento de aguas residuales. Larsson et al.<sup>89</sup> emplearon en la industria papelera polímeros derivados de la poliacrilamida para retener las partículas finas de celulosa y dióxido de titanio a lo largo de los procesos. Tripathy et al.<sup>90</sup> estudiaron la floculación de poliacrilamida-g-alignato de sodio sobre soluciones preparadas del óxido férrico, óxido de silicio (IV) y óxido de aluminio, en función de la concentración del polímero.

Zayas et al.<sup>91</sup> sintetizaron los polímeros *orto* y *para* metacriloilaminofenilarsonato de sodio, estudiaron sus propiedades de floculación en aguas residuales de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Bernilova et al.<sup>28</sup> sintetizaron copolímeros derivados de sulfobetainas, estudiaron el comportamiento de la viscosidad intrínseca de los copolímeros en función de la concentración de sales adicionadas. Mpofu et al.<sup>92</sup> usaron al

óxido de polietileno no iónico y a la poliacrilamida aniónica para remover kaolinita y otros polvos minerales de soluciones sintéticas, con diferente grado de turbidez.

De los estudios anteriores se infiere que los polímeros presentan las siguientes ventajas: buena estabilidad química, alta solubilidad en agua, forma flóculos resistentes, se aplica en dosis pequeñas, genera poca cantidad de lodos, actúa como ligando en la formación de compuestos de coordinación, absorbe los iones metálicos dentro de su conformación y podría actuar como resina de intercambio iónico, facilitan la deshidratación de lodos y actúan en tiempos cortos

Sin embargo, también presentan ciertas desventajas como:

su proceso de obtención es costoso, para manejar dosis pequeñas de un polímero, éste debe tener un peso molecular mayor de  $10^5$ , pero su solubilidad en agua se abate, y en algunos casos, solo tenderá a hincharse, al no disolverse las cadenas del polímero iónico presentarán una configuración tipo ovillo compacto y al no extenderse el número de grupos iónicos expuestos es pequeño, disminuyendo su capacidad de floculación

Es recomendable encontrar un peso molecular intermedio del polímero para poder satisfacer las características de un buen agente floculante y complejante.

Considerando que en México las fuentes de agua dulce se están acabando, que se trata solo el 26.1% de aguas residuales y que solo el 1% del total del agua tratada se reusa, es necesario continuar con la búsqueda de nuevos materiales poliméricos para tratamiento de aguas contaminadas y optimizar su aplicación.

El presente trabajo plantea utilizar polímeros solubles en agua como floculantes, en la purificación de aguas residuales, cuya función principal sea la remoción de sólidos suspendidos y de los metales tóxicos presentes en ellas, teniendo en cuenta los parámetros que debe tener el agua tratada para el reuso que están legislados por las Normas Oficiales Mexicanas.<sup>72-75</sup>

Para la purificación de las aguas residuales se propone utilizar un polímero zwitteriónico del tipo N-óxido y uno catiónico como floculantes, además usar al polianfolito como ligando en la formación de compuestos de coordinación con los iones metálicos.

## 1.9 OBJETIVOS DEL PROYECTO

### 1.9.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, caracterizar, estudiar fisicoquímicamente un polímero zwitteriónico tipo N-óxido y un catiónico derivado de una sal cuaternaria de amonio. Estudiar su comportamiento al usarlos en el tratamiento de aguas residuales y en la eliminación de metales pesados.

### 1.9.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Sintetizar polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido PDMAEMANO
- 2.- Caracterizar fisicoquímicamente a los polímeros N-óxido.
- 3.- Estudiar el comportamiento del polímero N-óxido como floculante, en de las aguas residuales provenientes del cárcamo de la UAM-I.
- 4.- Estudiar el comportamiento de los polímeros N-óxido como ligando hacia cationes metálicos de los elementos de transición tóxicos.

- 5.- Sintetizar polímeros catiónicos tipo sal cuaternaria de amonio (PDMEAEMA)<sup>+</sup> Br<sup>-</sup> y (PTMAEMA)<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>
- 6.- Caracterizar fisicoquímicamente los polímeros cuaternizados.
- 7.- Estudiar el comportamiento del polímero derivado de una sal cuaternaria de amonio como floculante, utilizando aguas residuales provenientes del cárcamo de la UAM-I.
- 8.- Estudiar el comportamiento de la capacidad de floculación de los polímeros iónicos en función del pH, la dosis y el tipo de grupo funcional.
- 9.- Determinar la densidad de carga superficial de los polímeros iónicos, utilizando el valor del potencial zeta.

#### 1.10 HIPOTESIS DEL PROYECTO

Los polímeros iónicos sintetizados actúan como floculantes en el tratamiento de aguas residuales a diferentes valores de pH.

Los polímeros iónicos aumentarán su capacidad floculante en la presencia de electrolitos externos provenientes de un ácido o una base de Bronsted y Lowry.

Los polímeros N-óxidos podrán ser usados para remover los metales tóxicos que se encuentran en las aguas residuales.

#### 1.11 DESARROLLO DEL PROYECTO

El proyecto se dividió en las siguientes partes:

- a) Síntesis y caracterización del homopolímero zwitteriónico tipo N-óxido
- b) Síntesis y caracterización del homopolímero catiónico tipo sal cuaternaria de amonio
- c) Estudio del comportamiento de la viscosidad, potencial zeta, densidad de carga superficial en función del pH, de los polímeros iónicos.

- d) Estudio de la formación de compuestos de coordinación entre el polímero N-óxido y los cationes metálicos

## 1.12 SÍNTESIS DE POLÍMEROS IÓNICOS

Se necesita un monómero que tenga los grupos funcionales necesarios para realizar la polimerización seguida de la funcionalización correspondiente. En nuestro caso se utilizó el monómero N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA), que al polimerizarlo se obtuvo el poli(N,N-dimetilaminoetilmetacrilato) (PDMAEMA), que es la poli(amina terciaria) y es llamado el polímero precursor. Los polímeros iónicos sinterizados son dos, un polímero anfótero o zwitteriónico del tipo N-óxido (PDMAEMANO) y un polímero catiónico del tipo sal cuaternaria de amonio (PDMEAEMA)<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>.

La síntesis del polímero zwitteriónico se realizó al oxidar la amina del polímero precursor con peróxido de hidrógeno en la presencia de ácido acético glacial. La síntesis del polímero catiónico se llevó a cabo al hacer reaccionar el polímero precursor con bromuro de etilo y bromuro de metilo en dicloroetano.

## 1.13 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este trabajo se determinaron algunas propiedades físicas como solubilidad, aspecto físico, y se realizó el análisis elemental.<sup>44,93,115,121</sup>

El uso de las técnicas espectroscópicas FTIR, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y UV-Vis, nos permite identificar los cambios entre los espectros del monómero, del polímero precursor, del polímero N-óxido y del polímero cuaternizado, después de su síntesis y purificación.

Además, se obtiene del polímero, su comportamiento en función de la temperatura (TGA), su peso molecular ( Dispersión de luz estática), su viscosidad (viscosimetría), y su

densidad de carga superficial (Potencial zeta, tamaño de partícula), que junto con los resultados de las técnicas espectroscópicas, nos facilitan identificar los grupos funcionales presentes en el polímero.<sup>13, 50, 93, 115-129</sup>

#### 1.14 TECNICAS DE APLICACION

En este proyecto se utilizó la técnica de Prueba de Jarras para la medición de la turbidez antes y después del proceso de floculación, para determinar el % turbidez removida de los polímeros iónicos.

La técnica espectroscópica UV-Vis para identificar la formación de compuestos de coordinación entre el polímero zwitteriónico tipo N-óxido y los iones metálicos, también entre el polímero precursor y un ión metálico. El equipo utilizado es el CAREY 5-E.

##### 1.14.1 PRUEBA DE JARRAS

Para poder observar la formación y sedimentación de los floculos, se utilizó el equipo de prueba de jarras PHIPPS & BIRD que se muestra en la figura 1.15, donde se realiza la medición de la turbidez, después de adicionar el material floculante sobre el agua residual.

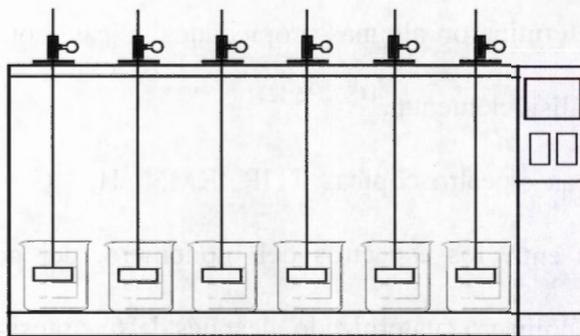


Fig. 1.15 Equipo de Prueba de Jarras

En cada vaso de precipitado de 1 L, se coloca al agua residual en las condiciones que se requieren para el estudio. Es importante señalar que un vaso se deja sin agente floculante, y es considerado como el blanco, y sobre los otros cinco vasos se adiciona el material floculante en solución, en las mismas condiciones que las aguas residuales. La adición se realizó en el menor tiempo posible y se aplicaron las siguientes condiciones que corresponden a la Norma ASTM-D2035:<sup>94</sup>

- a) agitación rápida a 100 rpm durante un minuto
- b) agitación lenta a 30 rpm durante 20 minutos
- c) reposo por 30 minutos, para que se lleve a cabo la sedimentación de los flóculos formados

Después del tiempo requerido, se mide la turbidez final de la solución sobrenadante.

La prueba de jarras se utilizó para cumplir los siguientes objetivos:

- saber si se lleva a cabo la floculación con un polímero iónico
- determinación del tiempo en el cual se realiza la floculación y sedimentación (fijos en este proyecto)
- determinación de la dosis adecuada de floculante
- variación de la floculación en función del pH

#### 1.14.2 MEDICION DE TURBIDEZ

La turbiedad o turbidez es la propiedad óptica de una suspensión de partículas de tamaño considerable de dispersar la luz por que incide sobre ella y es la base para la nefelometría, la cual es usada para medir la cantidad de materia suspendida en líquidos.<sup>83,95-97</sup>

La turbidez de las aguas residuales se midió con un turbidímetro Hach 2100P, las magnitudes tienen por unidades el NTU (unidades de turbidez nefelométrica).

Se mide la turbidez antes y después de aplicar la Norma ASTM-D2035, las mediciones y son utilizadas para la determinación del porcentaje de turbidez removida por el agente floculante:

### 1.14.3 FORMACION DE COMPLEJOS

En las aguas residuales principalmente industriales, son depositadas grandes cantidades de cationes metálicos y sobre todo de los elementos de la primera serie de transición, generando un problema, ya que algunos de ellos son tóxicos al ser humano, propiciando buscar el tratamiento adecuado para su eliminación.<sup>31-34,72-75</sup>

Cualquier polímero que en su unidad repetitiva tenga una carga negativa, y además un par de electrones sin compartir, puede ser un ligando para formar los complejos correspondientes y, así, remover los iones metálicos de las aguas residuales.

En este proyecto se estudió la formación de compuestos de coordinación entre los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido y los iones  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Cr}^{+6}$ , ya que estos se encuentran mencionados en las Normas Oficiales Mexicanas donde se dan los límites máximos permisibles de los cationes en aguas de descargas como en aguas que son potabilizadas.

## CAPITULO 2

### *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

Se considera a los polímeros zwitteriónico del tipo N-óxido y el polímero derivado de una sal cuaternaria de amonio como material para purificar las aguas residuales de tipo industrial, domésticas y municipales.

La síntesis de los polímeros se llevó a cabo siguiendo las técnicas que se encuentran en la literatura, es importante señalar que en algunas de ellas se realizaron modificaciones.

#### 2.1 SINTESIS DE HOMOPOLIMERO

El monómero N.N-dimetilamainoetilmetacrilato (DMAEMA) fue adquirido de la compañía Aldrich ( grado reactivo) con hidroquinona como inhibidor de radicales libres (2000 ppm). Para purificar el monómero, se destiló a presión reducida dos veces en la presencia de 1,3-dinitrobenceno (inhibidor de radicales libres) y de hidruro de calcio (agente desecante). En la reacción de polimerización se empleó como iniciador al 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) disuelto en la mínima cantidad de benceno. En la purificación del polímero se empleó como disolvente al benceno y ciclohexano.

##### 2.1.1.1 PURIFICACIÓN DE INICIADOR E INHIBIDOR

El iniciador de radicales libres 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) y el inhibidor de radicales libres 1,3-dinitrobenceno, se purificaron por recristalización de etanol.<sup>44,45</sup>

Los cristales se secan en una estufa de vacío a 30°C por dos horas antes de usarlos.

### 2.1.1.2 PURIFICACIÓN DE SODIO METÁLICO

Un trozo de sólido se colocó en n-hexano y con la ayuda de una microespátula se le raspó para quitar el óxido de la superficie, en el momento en que se tuvo el sodio limpio se seca con una servilleta de papel y en el menor tiempo posible se coloca en el matraz donde se encuentra el disolvente a secar.

### 2.1.1.3 SECADO DE DISOLVENTES

Los disolventes no deben reaccionar químicamente con los solutos y es muy importante que se encuentren puros y secos para que no contaminen la reacción o al soluto a purificar.

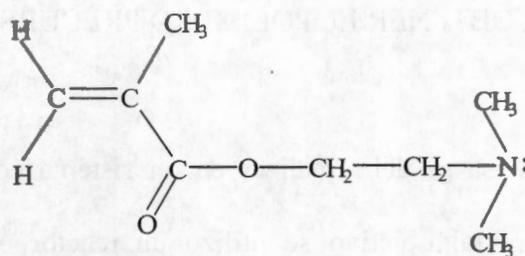
El benceno grado reactivo se seca para que el agua no interfiera en la reacción de polimerización, ya que el doble enlace puede sufrir hidratación, además puede realizar la hidrólisis del grupo éster. El hexano y la dimetilcetona deben estar secos para realizar la purificación de los polímeros correspondientes.

### 2.1.1.4 TÉCNICA DE SECADO. BENCENO, HEXANO Y ACETONA

Se puso a reflujar el disolvente grado reactivo en presencia de una pequeña cantidad de sodio metálico limpio y de benzofenona grado reactivo sin purificar hasta que la solución adquirió un color azul turquesa intenso, seguido de una destilación a presión atmosférica en condiciones anhidras.<sup>44</sup>

### 2.1.1.5 PURIFICACION DEL MONÓMERO DMAEMA

El N,N-dimetilaminoetilmetacrilto (DMAEMA) es un derivado del metilmetacrilato polimeriza a altas temperaturas, con aire y luz a temperatura ambiente. Tiene la siguiente estructura:



N,N-DIMETILAMINOETILMETACRILATO  
(DMAEMA)

El DMAEMA grado reactivo fue purificado por destilación a presión reducida<sup>44,45</sup>

El sistema utilizado es mostrado en la figura 2.1, el monómero se destila dos veces para quitarle las impurezas, y fue cubierto para evitar la polimerización.

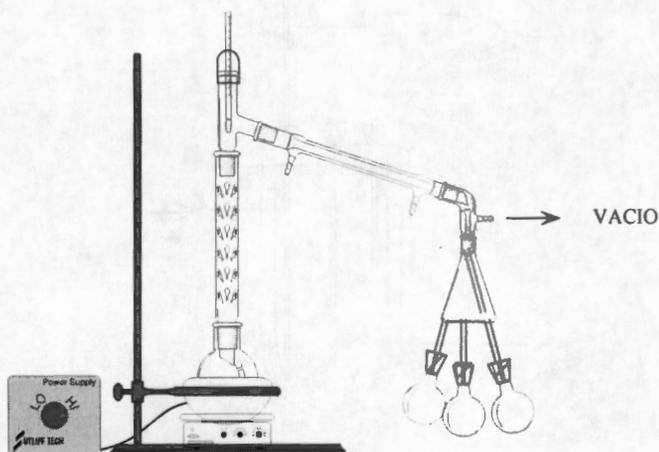


Figura 2.1 Sistema de destilación a presión reducida

El monómero una vez purificado, se coloca inmediatamente en el reactor que se encuentra a la temperatura de trabajo, para realizar la reacción de polimerización en masa.

### 2.1.2 POLIMERIZACIÓN EN MASA POR RADICALES LIBRES DE DMAEMA PARA OBTENER EL POLÍMERO PRECURSOR

La polimerización en masa se debe realizar en un sistema con atmósfera inerte y a temperatura constante, para tal objetivo se utilizó un reactor enchaquetado, donde se colocan los reactivos previamente purificados y se agita mecánicamente a lo largo de 18 a 20 horas, en la figura 2.2 se muestra el reactor utilizado.

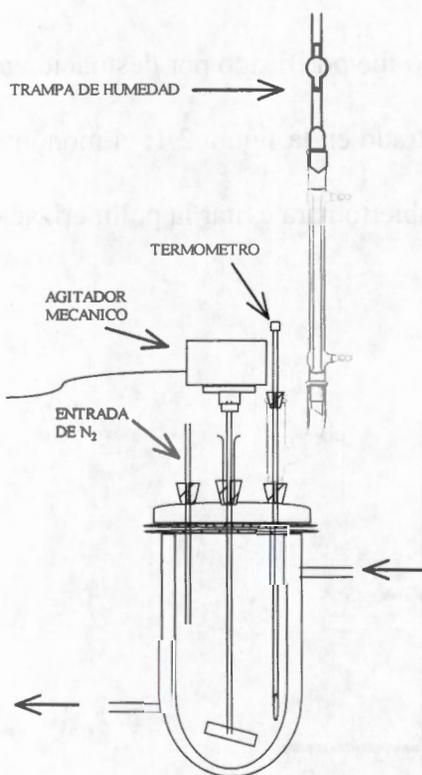


Figura 2.2 Reactor para la polimerización en masa

Para iniciar la polimerización en masa, en el reactor se puso a recircular el agua a temperatura de 70°C, también se conecta el flujo de nitrógeno seco para purgarlo.

Por separado se disuelven 2 mg de AIBN en la mínima cantidad de benceno seco.

El volumen del monómero bidestilado fue de 100 ml y es colocado en el reactor enchaquetado lo más rápido posible, inmediatamente se adiciona el iniciador (AIBN), se pone la agitación mecánica hasta completar el tiempo de reacción de 18 a 20 h.

### 2.1.3 PURIFICACIÓN DE LA POLI(AMINA TERCIARIA) PDMAEMA

El PDMAEMA fue purificado siguiendo la técnica de precipitación que se muestra en la figura 2.3. En el vaso de precipitado de 250 ml, se colocó el n-hexano seco y frío sobre él se dejó gotear lentamente el polímero, se formó un hilo blanco opaco el cual se retiró colocándolo sobre una placa de teflón y ambos se depositaron en un desecador.

En el momento que se deba usar el producto, se seca en la estufa de vacío a 30°C.

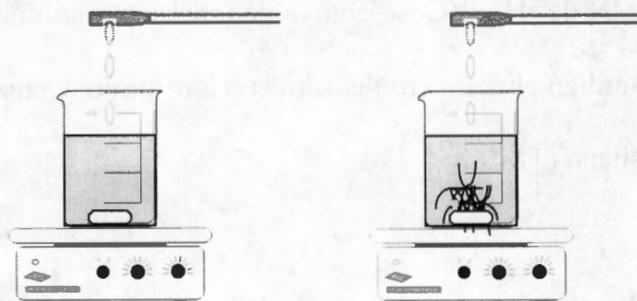


Figura 2.3 Precipitación del poli(N,N-dimetilaminoetilmetacrilato)

Se obtuvieron tres lotes de polímero precursor de diferente peso molecular, los cuales se etiquetaron como: Precursor Lote 1, Precursor Lote 2 y Precursor Lote 3.

### 2.1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL PDMAEMA

Se determinó la solubilidad con la mínima cantidad de polímero y del disolvente.

La estructura del polímero precursor PDMAEMA de cada lote fue determinada mediante métodos espectroscópicos de Infrarrojo, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y confirmada por el estudio de análisis elemental.

El análisis elemental se realizó en un Analizador Absorción de CHNS/O Perkin-Elmer Modelo 2400.

El espectro de FTIR se determinó utilizando el polímero en película.

El espectro de los polímeros que se obtuvieron en las primeras reacciones se obtuvieron en el equipo espectrofotómetro Perkin-Elmer FTIR 1600 y el espectro de los polímeros que se sintetizaron después se corrieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR SpectrumGX. En ambos casos en la región de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se obtuvo de un espectrofotómetro Bruker DMX 500 MHz, en el cual se utilizó el polímero disuelto en cloroformo deuterado y como referencia interna al tetrametilsilano (TMS).

El incremento del índice de refracción  $dn/dc$  en la longitud de onda del rojo a 632 nm, se calculó a partir de la gráfica que se generó con los valores de los incrementos del índice de refracción correspondientes a la longitud de onda del verde y la del violeta. Estos últimos se calcularon en función de los índices de refracción medidos a diferentes concentraciones en la longitud dada, la concentración de las soluciones se encuentran en el intervalo de  $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-2}$  g/ml, dichas mediciones se realizaron en un refractómetro diferencial Brice-Phoenix 2000 a temperatura de 25°C. En el PDMAEMA Lote 1 se usó metanol como disolvente, mientras que para PDMAEMA Lote 2 y el PDMAEMA Lote 3 el disolvente fue cloroformo.

El peso molecular de los polímeros precursores obtenidos en diferentes lotes, se determinó en un dispersor de luz Dawn-F Wyatt Technology con un rayo laser de 632 nm con una lámpara de helio-neon, empleando ocho concentraciones de polímero que se encuentran entre  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-2}$  g/ml, el disolvente para cada caso, es el mismo que se utilizó en la determinación del  $dn/dc$ .

El análisis térmico de los polímeros se realizó en un módulo 951 TA-Thermogravimetric acoplado a un microprocesador Thermal Analyser 2100, a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  utilizando como acarreador al gas nitrógeno con una velocidad constante de 50ml /min.

Solo del polímero PDMAEMA Lote 2 se obtuvo su espectro de UV/Vis correspondiente, este soluto se disolvió en agua desionizada, a una concentración en la cual se pudo observar la banda de absorción. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro VARIAN UV-Vis CARY 5E, en la región de 190 nm a 500 nm.

## 2.2 SINTESIS DEL POLIMERO N-OXIDO

A continuación se describe el proceso que se realizó en la oxidación del polímero precursor, esta técnica es una modificación a la que usaron Ochiai<sup>43</sup>, Holt<sup>24</sup> y Sato<sup>31</sup> en la oxidación de las vinilpiridinas y de PDMAEMA, respectivamente.

### 2.2.1 SÍNTESIS DEL POLIMERO ZWITTERIONICO N-OXIDO (PDMAEMANO)

Se preparó una solución del polímero precursor en ácido acético glacial. Cuando se disolvió el polímero, se adicionó al reactor enchaquetado mostrado en la figura 2.2 con el flujo de agua a  $70^\circ\text{C}$ , e inmediatamente se puso la agitación mecánica constante, entonces

se adicionó la cantidad de peróxido de hidrógeno al 30% que corresponda para tener una relación molar entre el grupo amino y el peróxido de hidrógeno de 1:1.<sup>25,99</sup>

Se mantuvieron estas condiciones durante las tres primeras horas de reacción, después se adicionó un 30% del volumen inicial de peróxido de hidrógeno al 30% para alcanzar una relación molar final de 1:1.3, permitiendo que el tiempo total de reacción sea de 18 h con agitación constante. Las condiciones utilizadas en este proyecto, son una modificación a las empleadas por los investigadores que a continuación se mencionan.

Ochiai<sup>43</sup> y Holt<sup>24</sup> utilizaron como disolvente el ácido acético glacial y como agente oxidante al peróxido de hidrógeno a la concentración de 35%, y la relación molar entre el polímero y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es de 1:2.6 y 1:2.14, respectivamente. Sato<sup>31</sup> utilizó como disolvente el metanol para realizar la oxidación del PDMAEMA con peróxido de hidrógeno al 30%.

## 2.2.2 PURIFICACIÓN DEL POLIMERO N-OXIDO (PDMAEMANO)

La mayor cantidad del ácido acético se destiló a presión reducida, quedando en el polímero una cantidad suficiente para que la solución tuviera un pH=1, Para poder disminuir la cantidad del ácido se hicieron lavados con agua desionizada para formar el azeótropo ácido acético-agua, el cual fue destilado a presión reducida, este proceso se llevó a cabo las veces que fueron necesarias hasta que la solución alcanzó un pH = 4.

En la solución resultante el ácido acético residual se eliminó o neutralizó mediante cuatro métodos, que se describen a continuación:

-Método 1.- A la mezcla ácida que estaba con agitación magnética, se le adicionó NaOH 0.1M poco a poco, hasta que el valor del pH llegó a 6.<sup>99</sup>

-Método 2.- La mezcla ácida se pasó una vez por resina de intercambio iónica altamente básica, donde se usó agua desionizada con  $\text{pH}=7$  como eluyente, recolectándose la fracción que presentaba un  $\text{pH}$  entre 7 y 9, técnica usada por Galin.<sup>26</sup>

-Método 3.- A la mezcla ácida se le realizaron muchos lavados con agua desionizada con la correspondiente destilación del azeótropo a presión reducida, se realizaron cierto número de lavados hasta que el  $\text{pH}$  de la solución fue de 5.6.

-Método 4.- La mezcla ácida se hizo pasar 3 y 5 veces por resina de intercambio iónica altamente básica, recolectándose la fracción que tenía un  $\text{pH}$  entre 7 y 9 en ambos casos.

Cada polímero N-óxido obtenido en fase acuosa en los cuatro métodos antes mencionados, se le purificó de la siguiente manera: en un vaso de precipitado se coloca acetona fría, y con la ayuda de dos espátulas de teflón, se estiró el polímero dentro del vaso, de tal manera que las fibras del polímero adquirirían un color blanco opaco al perder el agua, el proceso se muestra en la figura 2.4.

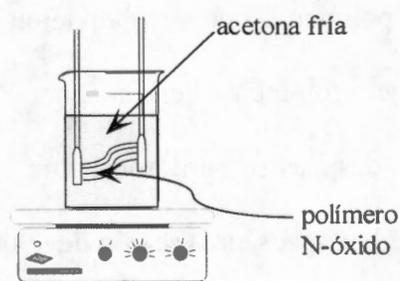


Figura 2.4 Precipitación del polímero N-óxido

A las fibras generadas se les colocó sobre teflón y en un desecador, cuando se secaron manifestaron un color amarillo claro y una apariencia amorfa.

Antes de usarlo se seca en vacío a  $30^{\circ}\text{C}$ .

Al polímero N-óxido obtenido del Precursor Lote 1, que es tratado con sosa se le llamó ZW II, y el que es pasado una vez por resina se le nombró ZW IV.

El polímero N-óxido generado al oxidar el Precursor Lote 2, se dividió en cinco partes:

- la primera fue tratada con sosa y se le puso el nombre ZW III
- la segunda parte se paso 1 vez por resina y se le asignó la etiqueta ZW V
- la tercer parte se purificó por el método 3 y se le designó como ZW 56
- la cuarta parte se paso 3 veces por resina y se le llamó ZW VI
- la quinta parte se paso 5 veces por resina dándole el nombre de ZW5R

### 2.2.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLIMERO N-ÓXIDO (PDMAEMANO)

Los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido obtenidos en los diferentes lotes, se caracterizaron con las siguientes técnicas.

El análisis elemental se realizó en un Analizador Absorción de CHNS/O Perkin-Elmer Modelo 2400.

El espectro FTIR de los polímeros que se obtuvieron en las primeras reacciones se obtuvieron en el equipo espectrofotómetro Perkin-Elmer FTIR 1600 y el espectro de los polímeros que se sintetizaron después se corrieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR SpectrumGX. En ambos casos en la región de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  y utilizando el polímero en película.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se obtuvo de un espectrofotómetro Bruker DMX 500 MHz, en el cual se utilizó el polímero disuelto en una solución del 5-10% de NaCl en agua deuterada con trimetilsililpropano sulfonato de sodio como referencia interna.

El análisis térmico de los polímeros se realizó en un módulo 951 TA-Thermogravimetric acoplado a un microprocesador Thermal Analyser 2100, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min utilizando como acarreador al gas nitrógeno con una velocidad constante de 50ml /min.

La medición del incremento del índice de refracción  $dn/dc$  a la longitud de onda del rojo a 632 nm se realizaron en un refractómetro diferencial Brice-Phoenix 2000 a temperatura de 25°C, la concentración de las soluciones donde el disolvente una solución de cloruro de sodio 0.1M, se encuentran en el intervalo de  $5 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-2}$  g/ml a la temperatura de 25°C

En la determinación del peso molecular de los polímeros PDMAEMANO obtenidos en los diferentes lotes, se utilizó un dispersor de luz Dawn-F Wyatt Technology con un rayo laser de 632 nm. El disolvente empleado es una solución de cloruro de sodio 0.1M y fueron ocho concentraciones de polímero que se encuentran entre  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-2}$  g/ml .

Debido a que en la neutralización con NaOH del ácido acético remanente en el polímero N-óxido se formó el acetato de sodio, fue necesario realizar un estudio mas detallado de su existencia. Como se mencionó anteriormente se eliminó el ácido acético al pasar el polímero a través de resina de intercambio iónico y por otro lado con lavados con agua desionizada. Es importante señalar que los procesos desarrollados son agrupados en el bloque de los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido, a su vez son distribuidos en sub-bloques que se describen a continuación.

### 2.2.3.1 PRIMER SUB-BLOQUE. NEUTRALIZACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON NaOH

De la oxidación del polímero precursor del lote 1 y del lote 2 se obtuvo el polímero zwitteriónico N-óxido con el ácido acético que fue neutralizado con NaOH.

### 2.2.3.2 SEGUNDO SUB-BLOQUE. ESTUDIO DEL ÁCIDO ACÉTICO Y DEL ACETATO DE SODIO

Al ácido acético y al acetato de sodio se les estudio por RMN y TGA

#### 2.2.3.2.1 ESTUDIO POR RMN DEL ÁCIDO ACÉTICO A DIFERENTES pH's

Al ácido acético se le adicionó NaOH acuoso para tener una solución final que tuviera un pH= 2,3,4,6 y 11. Se realizó el estudio por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  a los diferentes pH's.

#### 2.2.3.2.2 ESTUDIO POR TGA DEL ACETATO DE SODIO

Se realizó el análisis térmico del acetato de sodio secado en la estufa a vacío y a 90 °C. El estudio se efectuó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min utilizando como acarreador al gas nitrógeno o aire con una velocidad constante de 50ml/min.

### 2.2.3.3 TERCER SUB-BLOQUE. REMOCIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO POR RESINA Y POR LAVADOS

Los polímeros N-óxido que contienen ácido acético remanente son pasados por resina, una o varias veces. Un polímero fue lavado exhaustivamente con agua desionizada.

A una porción del polímero lavado con pH=5.6 se le adicionó NaOH acuoso hasta que alcanzó un pH=6, obteniendo el ZW56NA y es considerado el primer sub-bloque.

#### 2.2.3.4 CUARTO SUB-BLOQUE. ADICIÓN DE NaOAc A ZW 5R

Al polímero pasado 5 veces por resina se puso en contacto con acetato de sodio siguiendo dos procesos los cuales se describen a continuación.

##### 2.2.3.4.1 ADICIÓN POR MEDIO DE DIÁLISIS

Una parte del polímero ZW 5R se disolvió en agua desionizada y se colocó en una membrana de diálisis de las siguientes características: Diálisis membrane Spectra/por 3, se depositó dentro de un vaso de precipitados que contenía acetato de sodio 0.01 M y después en otro con acetato de sodio 0.1 M

La solución viscosa, se precipita en acetona fría y seca, de la misma manera que se describió en el apartado 2.2.2

El polímero obtenido de esta manera se llamó ZW 5RDIP, y fue caracterizado por FTIR, TGA, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , Análisis Elemental, también se le determinó su valor de  $dn/dc$  empleando los equipos antes mencionados.

##### 2.2.3.4.2 ADICIÓN DIRECTA DE NaOAc

A 0.45g de polímero ZW 5R en 50 ml de agua desionizada y filtrada, se adicionaron 3.534 g de  $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sólido, donde la relación molar entre el polímero y el acetato de sodio fue de 1:10, la mezcla de reacción se dejó en agitación magnética por dos días, la mezcla se destiló a presión reducida. La solución viscosa se deja secar.

El sólido blanco fue purificado al precipitarlo en acetona fría y seca. A este polímero se le llamó ZW 5R10NA

Al sólido obtenido se le determinó el  $dn/dc$  y su peso molecular, también se obtuvo su TGA, utilizando los equipos ya mencionados.

## 2.3 SINTESIS DE POLÍMEROS CUATERNIZADOS

En esta sección se describe el proceso que se realizó para cuaternizar al nitrógeno del polímero precursor, uniéndolo a un grupo alquilo. En la síntesis se emplearon condiciones diferentes a las que usaron Sumi Mitra<sup>48</sup> y Chai<sup>49</sup> en sus respectivos trabajos.

### 2.3.1 CUATERNIZACION DEL PDMAEMA

#### OBTENCIÓN DE LAS SALES $[(PDMEAEMA)^+Br^-]$ y $[(PTMAEMA)^+Br^-]$

Se empleó como polímero precursor el PDMAEMA lote 3, que fue secado en una estufa a 30 °C y con vacío por 24 h. El bromoetano y el bromometano fueron usados sin purificar. Las técnicas que a continuación se describen, son una modificación a las técnicas reportadas en la literatura.<sup>41,45,49,101</sup> y el sistema utilizado se muestra en la figura 2.5



Figura 2.5 Sistema para la síntesis del polímero cuaternizado

Para obtener el bromuro de  $[(PDMEAEMA)^+Br^-]$  poli(dimetiletilamoniometilmetacrilato), en un matraz Erlenmeyer de 50 ml con tapón esmerilado se hizo la mezcla DCE/bromoetano en la relación 10:1, y sobre ella se adicionó el PDMAEMA seco. Inmediatamente se tapó el matraz y se cubrió perfectamente con papel aluminio, para

protegerlo de la luz y del aire. Se agitó manualmente hasta disolver el PDMAEMA, después se dejó reposar por 48 h.

En la síntesis del bromuro de poli(trimetilamonioetilmetacrilato)  $[(PTMAEMA)^+Br^-]$ , se disolvió primero el PDMAEMA en  $CHCl_3$  en un matraz Erlenmeyer de 50 ml con tapón esmerilado, debido a que el bromometano se adicionó inmediatamente después de haberlo extraído del tanque en que se encuentra, se tapó el matraz perfectamente y también se cubrió con papel aluminio, se agitó manualmente y se dejó reposar por 48 h.

#### 2.3.1.1 PURIFICACIÓN DE LAS SALES $[(PDMEAEMA)^+Br^-]$ y $[(PTMAEMA)^+Br^-]$

Ambas sales obtenidas se les evaporó el disolvente y el halogenuro de alquilo que no reaccionó. Después los productos sólidos fueron secados en una estufa a  $30^\circ C$  y con vacío por 24 h.

Cabe mencionar que el  $[(PDMEAEMA)^+Br^-]$  es muy soluble en agua, mientras que el  $[(PTMAEMA)^+Br^-]$  se hincha y se disuelve parcialmente en agua.

#### 2.3.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SALES

##### $[(PDMEAEMA)^+Br^-]$ y $[(PTMAEMA)^+Br^-]$

El análisis elemental se realizó con aproximadamente 2 mg de muestra.

El espectro de FTIR de los dos polímeros, se corrió en pastilla dispersando al polímero en bromuro de potasio grado espectroscópico.

Para obtener el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los dos polímeros, se utilizó el polímero disuelto en cloroformo deuterado, con TMS como referencia interna o estándar.

El incremento del índice de refracción  $dn/dc$  se calculó utilizando las concentraciones que se encontraron en el intervalo de  $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-2}$  g/ml, usando una solución de NaCl 0.1 M como disolvente a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Al polímero cuaternizado  $[(\text{PDMEAEMA})^+\text{Br}^-]$  se determinó su peso molecular empleando como disolvente al agua y ocho concentraciones de polímero que se encontraron entre  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-2}$  g/ml.

Se realizó el análisis térmico de los polímeros cuaternizados a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , utilizando como acarreador al gas nitrógeno con una velocidad constante de 50 ml/min.

## 2.4 APLICACIONES DE LOS POLIMEROS IÓNICOS SINTETIZADOS

Los polímeros obtenidos tienen características especiales, como por ejemplo:

- el precursor tiene en cada unidad repetitiva un átomo de nitrógeno de la amina terciaria con un par de electrones libres, que puede ser utilizado para inducir la desestabilización de moléculas externas a él y unirse a metales de transición formando un complejo metálico

- tanto los polímeros N-óxido  $\sim\text{N}^+\text{O}^-$  y el polímero cuaternizado  $\sim\text{N}^{+1}\text{-R}_4\text{X}^{-1}$ , poseen momento dipolar permanente y grande, por lo cual pueden provocar la formación de dipolos inducidos sobre moléculas que se encuentren cerca de ellos, y atraerlas hacia ellos formando aglomerados estables, favoreciendo la floculación.

- los polímeros N-óxido tienen por cada unidad repetitiva el grupo polar  $\sim\text{N}^+\text{O}^-$ , y puede actuar como un ligando y unirse a los metales de transición para formar compuestos de coordinación

Las propiedades antes mencionadas pueden ser empleadas en las plantas de tratamiento de aguas residuales para la purificación de las aguas contaminadas, para tal efecto se realizaron estudios de floculación y de formación de complejos con aguas residuales reales, los procesos realizados se mencionan en las siguientes secciones.

#### 2.4.1 FLOCULACIÓN CON POLÍMEROS N-ÓXIDO Y CUATERNIZADOS

La magnitud de la floculación, se determinó en forma indirecta, al realizar medición de la turbidez inicial y final (en NTU) de las aguas antes y después de adicionar la solución acuosa del polímero.

Las mediciones se hacen en el momento en que la solución del polímero y el agua residual tienen el mismo valor de pH. En ambos casos para ajustar el pH deseado se utilizaron soluciones concentradas o diluidas de HCl y de NaOH.

#### 2.4.1.1 DETERMINACIÓN DE LA FLOCULACIÓN

Para estudiar el proceso de floculación se utilizó el equipo de prueba de jarras PHIPPS & BIRD (ver fig 1.15). La velocidad y el tiempo de giro es controlada por un sistema computarizado, dando un mezclado uniforme de varias muestras simultáneamente.

Las condiciones de trabajo que marca la Norma ASTM-D2035 son establecidas en el equipo y son las siguientes:

- a) agitación rápida a 100 rpm durante un minuto,
- b) agitación lenta a 30 rpm durante 20 minutos,
- c) reposo por 30 minutos, para que se lleve a cabo la sedimentación de los flóculos formados

Se realizaron estudios sobre:

- i) la cantidad o dosis de polímero a pH constante
- ii) variación de la floculación en función del pH para cada polímero en los siguientes valores 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6, 7 y 8, en dosis de 1 ppm.

Para estos estudios se utilizaron diferentes lotes de aguas residuales de la UAM-I, cuyas propiedades se encuentran entre los siguientes valores: Turbidez está entre 18 y 63 NTU, el pH es de  $8.2 \pm 0.3$ , la demanda química de oxígeno (COD)  $333 \pm 99$  mg/l y sólidos volátiles suspendidos (VSS) 40 mg/l .

Se realizó un estudio cualitativo de floculación sobre una agua residual de la industria de curtiduría. El agua contenía todo tipo de contaminante, desde la grasa animal hasta el ion metálico  $Cr^{+3}$ . El polímero zwitteriónico tipo N-óxido se adicionó primero en solución y en otro lote se adicionó en estado sólido para ver la floculación en ambos lotes.

#### 2.4.1.2 MEDICIÓN DE TURBIDEZ

Las mediciones de la turbidez se efectuaron en un turbidímetro portátil Hach 2100P que se calibra con una suspensión patrón del polímero formazina, las concentraciones de este compuesto que se emplean deben de dar la medición de 20 NTU, 100 NTU y 800 NTU con el objetivo de tener un intervalo de turbiedad amplio y un intervalo de error del 2%.

La celda utilizada para las mediciones debe estar perfectamente limpia, el agua debe ser desionizada y filtrada con membrana con poros de 0.45 micras. Ya calibrado el equipo, se realiza el siguiente procedimiento:

- \*en una celda limpia y seca se colocan entre 18 y 20 ml de la solución a la que se le quiere medir la turbidez, e inmediatamente taparla y limpiarla con mucho cuidado con un papel muy suave
- \*la celda es colocada dentro del equipo, haciendo coincidir las marcas de la celda y del equipo, entonces se realiza la medición
- \*el resultado que aparece en la pantalla del equipo está dado en NTU

#### 2.4.1.3 DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD

Recordando que se obtuvieron diferentes lotes del polímero PDMAEMANO, en uno de ellos, el ZW IV se retiró la mayor cantidad de ácido acético al hacer pasar al polímero una vez a través de resina fuertemente básica. En ZW II y en ZW III se neutralizó el ácido acético con la adición de NaOH 0.1M, pero estos tenían diferente precursor.

A estos tres polímeros se les realizó el estudio del comportamiento de la viscosidad de los polímeros N-óxido y N-EtBr, en función del pH, en el intervalo de 2 a 8, con el objetivo

de estudiar la conformación que adquiere el polímero en solución y su efecto en el proceso de floculación.

El equipo que se utilizó fue un viscosímetro de vidrio Ubbelohde modificado, el cual debe estar perfectamente limpio y seco para poder usarse, y con la muestra dentro debe estar a una temperatura constante de 25 °C con una variación de 0.01°C. Para lograr este requerimiento se utiliza un baño de agua el que está conectado a un recirculador y controlador de temperatura Neslab RTE 220. Para que se establezca la temperatura del baño se necesitan varias horas.

El disolvente se limpia mediante la filtración con membrana de 0.1  $\mu\text{m}$  y se realizan las mediciones de tiempo de caída o el tiempo que tarda en cruzar las dos líneas cuando el disolvente y el viscosímetro se mantienen a la temperatura ideal de 25°C, se hicieron 10 mediciones.

Al viscosímetro se le retira el disolvente, se seca lo más posible, entonces se le coloca la solución menos concentrada del polímero, se permite que alcance la temperatura de trabajo y se realizan las diez mediciones. Este procedimiento se hace con todas las soluciones de polímero, siempre va de la más diluida a la más concentrada.

En el estudio de la viscosidad de los polímeros a diferentes valores de pH, las soluciones de los polímeros se ajustaban al pH deseado con la adición de HCl o NaOH diluidos. La solución correspondiente fue filtrada con membranas de 0.22 micras antes de realizar las mediciones.

#### 2.4.1.4 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTICULA

Se mandaron al laboratorio del Dr. Don C. McKenzie en los Estados Unidos de América muestras de los polímeros ZW II, ZW III y ZW IV disueltos en agua desionizada y filtradas, lugar donde se les realizó mediciones del tamaño de partícula. En nuestro laboratorio se les determinó el parámetro a los polímeros ZW II, ZW III y N-EtBr en el espectrofotómetro NICOMP 3880 ZLS con AccuSizer modelo 770 (Particle Sizing Systems, Inc.) con un láser de longitud de onda de 635 nm, a la temperatura de 23°C, en una cubeta cuadrada de 1 cm de ancho y de capacidad de 5 ml. La medición se realizó en solución acuosa filtrada con membranas de 5 micras, a pH desarrollado por el polímero.

#### 2.4.1.5 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ZETA ( $\zeta$ )

En el laboratorio del Dr. McKenzie se midió el potencial zeta de los polímeros ZW II, ZW III y ZW IV. En el laboratorio de polímeros de la UAMI se determinó el potencial zeta de ZW II, ZW III y N-EtBr en un espectrofotómetro NICOMP 3880 ZLS a la temperatura de 23 °C y como medio dieléctrico el agua, donde los electrodos son placas paralelas separadas a una distancia de 4 mm y la cubeta es de 1 cm, se utilizó

Para la determinación de  $\zeta$ , se preparó una solución del polímero a una concentración de 0.1g en 10 ml de agua desionizada con pH=6; finalmente se filtró con membrana de 5  $\mu$ m.

Se efectuó el estudio de la variación de  $\zeta$  en función del pH de los polímeros ZW II y ZW III y N-EtBr, en el intervalo de pH comprendido entre 2 y 8, la concentración de las soluciones empleadas es la que se mencionó en el párrafo anterior, ajustando el pH con HCl

y NaOH diluidos. Cada solución a pH deseado fue filtrada con membranas de 5 micras. El número de mediciones fue determinado por el aspecto físico de los electrodos y de la solución. El objetivo de realizar la inspección visual después de cada medición es el de evitar que los electrodos fueran atacados a pH muy ácidos o muy básicos y afecten los valores de las mediciones.

#### 2.4.1.6 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ZETA DEL ÁCIDO ACÉTICO

Debido a la presencia de los iones acetato de sodio en los dos polímeros N-óxido, después de la neutralización del ácido acético con hidróxido de sodio, se realizó un estudio de potencial zeta del ácido acético en función de la variación del pH, utilizando el mismo equipo a la temperatura de 23 °C bajo las mismas condiciones que se mencionaron en el apartado del potencial zeta de los N-óxidos.

La concentración inicial del ácido acético preparada fue de 1M, y para ajustar el pH se usaron, una solución de HCl 0.1M y una solución de NaOH 0.1M

#### 2.4.1.7 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL

Al conocer el dato numérico del potencial zeta correspondiente al polímero ZW II, ZW III y N-EtBr en estudio, se puede calcular la densidad de carga superficial, y por consecuencia, conocer la carga real que presenta el polímero en solución a un pH determinado.

## 2.5 FORMACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN ENTRE POLÍMERO N-ÓXIDO CON IONES METÁLICOS

El polímero precursor que es una amina terciaria tiene un par de electrones en el nitrógeno sin compartir, mientras que el polímero N-óxido ( $-N^+ \rightarrow O^-$ ) posee en el oxígeno dos pares de electrones libres y una carga formal de  $-1$ , ambos son una base de Lewis y pueden actuar como un ligando para formar compuestos de coordinación o complejo metálico al unirse a los metales de transición o a los cationes metálicos, que son ácidos de Lewis.

De los cationes metálicos que aparecen en la tabla 1.6 del capítulo 1, con los que se trabajó son  $Cr^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $As^{+3}$ , los cuales se ponen contacto con un polímero zwitteriónico tipo N-óxido. Con un espectrofotómetro UV-Vis CARY 5E, se monitoreó la formación del complejo metálico, aplicando la técnica que a continuación se describe.

En un estudio preliminar, a una solución que contiene la sal del ión metálico de concentración conocida, se determinó su espectro de UV-Vis. Este proceso se realizó varias veces para determinar la concentración adecuada para que en su espectro se pudieran observar las bandas de absorción del ión metálico, el cual se consideró como su espectro de referencia.

Se adicionó el polímero N-óxido en estado sólido a la solución de la sal, inmediatamente después de adicionarlo se corrió su espectro UV-Vis, y se obtuvo sus espectros como función del tiempo.

Para cada metal, el espectro correspondiente de su sal sola es comparado con los obtenidos en cada intervalo de tiempo, para observar si existe una modificación de las bandas tanto en intensidad, en forma y en posición. Dicha modificación es atribuida a la formación del complejo. Se usó el cloruro de cada uno de los siguientes iones metálicos:  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ .

El primer estudio espectroscópico, se realizó a la solución de  $\text{Cr}^{+3}$ , a la cual se le agregó el polímero ZW VIII ( lote único) que fue sintetizado y purificado pasándolo sólo una vez por resina, con el fin de investigar si se forma un compuesto de coordinación.

Se aplicó la metodología antes descrita con las siguientes parejas ión metálico-polímero:

$\text{Cu}^{+2}$  con ZW IV

$\text{Ni}^{+2}$  con ZW V

$\text{Fe}^{+3}$  con ZW IV

$\text{Pb}^{+2}$  con ZW IV

Aunque el  $\text{Co}^{+2}$  no se encuentra en la tabla 1.6 por no considerarse como tóxico , se estudió la formación del complejo correspondiente con el polímero N-óxido ZW IV , donde se usó la sal  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ , aplicando la metodología que siguió con los anteriores iones metálicos

Como fuente de  $\text{Cr}^{+6}$ , se utilizó un pequeño volumen de mezcla crómica, sobre esta solución diluida se adicionó un polímero N-óxido ZW 56 sólido, la formación del compuesto de coordinación se siguió aplicando la técnica espectroscópica.

Se estudió la formación del complejo entre el  $Zn^{+2}$  y el polímero precursor lote 2, siguiendo la metodología usada para los iones  $Cr^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  y  $Pb^{+2}$ .

Se utilizó una agua residual real proveniente de una industria de curtiduría que está rica en  $Cr^{+3}$ . Al agua residual original, se le permitió sedimentar para separar la materia más grande que principalmente es grasa animal, y de la parte superior de la solución se tomaron 4 ml, a la que se le adiciona el polímero ZW V en estado sólido, y se le aplica la metodología espectroscópica antes descrita.

Por último, en el caso del arsénico, se hicieron ensayos en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua de la formación de su complejo con el polímero precursor lote 2 y con un polímero N-óxido el ZW V, en forma indirecta. Las pruebas las hicieron a través del uso de la prueba de jarras, donde la formación del complejo se considera cuando los polímeros actúan como agentes de remoción o como ayudantes de remoción del arsénico, que originalmente se encontraba en una solución sintética de concentración inicial de 1 mg/l. Para este estudio se emplearon los polímeros Precursor lote 2 y ZW V sin purificar a una concentración de 0.1%, y ZW V purificado a concentración del 0.5% a diferentes dosis. Las condiciones que se aplicaron en la prueba de jarras fueron:

- a) mezcla rápida a 300 rpm por 10 segundos
- b) mezcla lenta a 30 rpm por 20 minutos
- c) sedimentación por 30 minutos.

La concentración de arsénico residual se determinó empleando el equipo Merckoquant, que aplica un método semicuantitativo. En algunos casos se utilizó al  $Al_2(SO_4)_3$  como coagulante.

En el mismo Instituto se realizaron estudios de remoción de lodos provenientes de la Planta Potabilizadora Los Berros, del sistema Cutzamala, utilizando los polímeros ZW II 350 mg/l, ZW III 300 mg/l, ZW V impuro 250 mg/l, ZW V puro 225 mg/l y N-EtBr 250 mg/l. El análisis se desarrolló en el equipo de prueba de jarras bajo las siguientes condiciones:

- a) mezcla rápida a 300 rpm por 10 segundos
- b) mezcla lenta a 80 rpm por 3 minutos
- c) sedimentación por 5 minutos

## CAPITULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## SECUENCIA DE REACCIONES

Los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los polímeros precursores, zwitteriónicos tipo N-óxido y catiónicos, están recopilados en el presente capítulo.

El siguiente diagrama de bloques, muestra la secuencia de reacciones realizadas en la síntesis y purificación de los productos deseados.

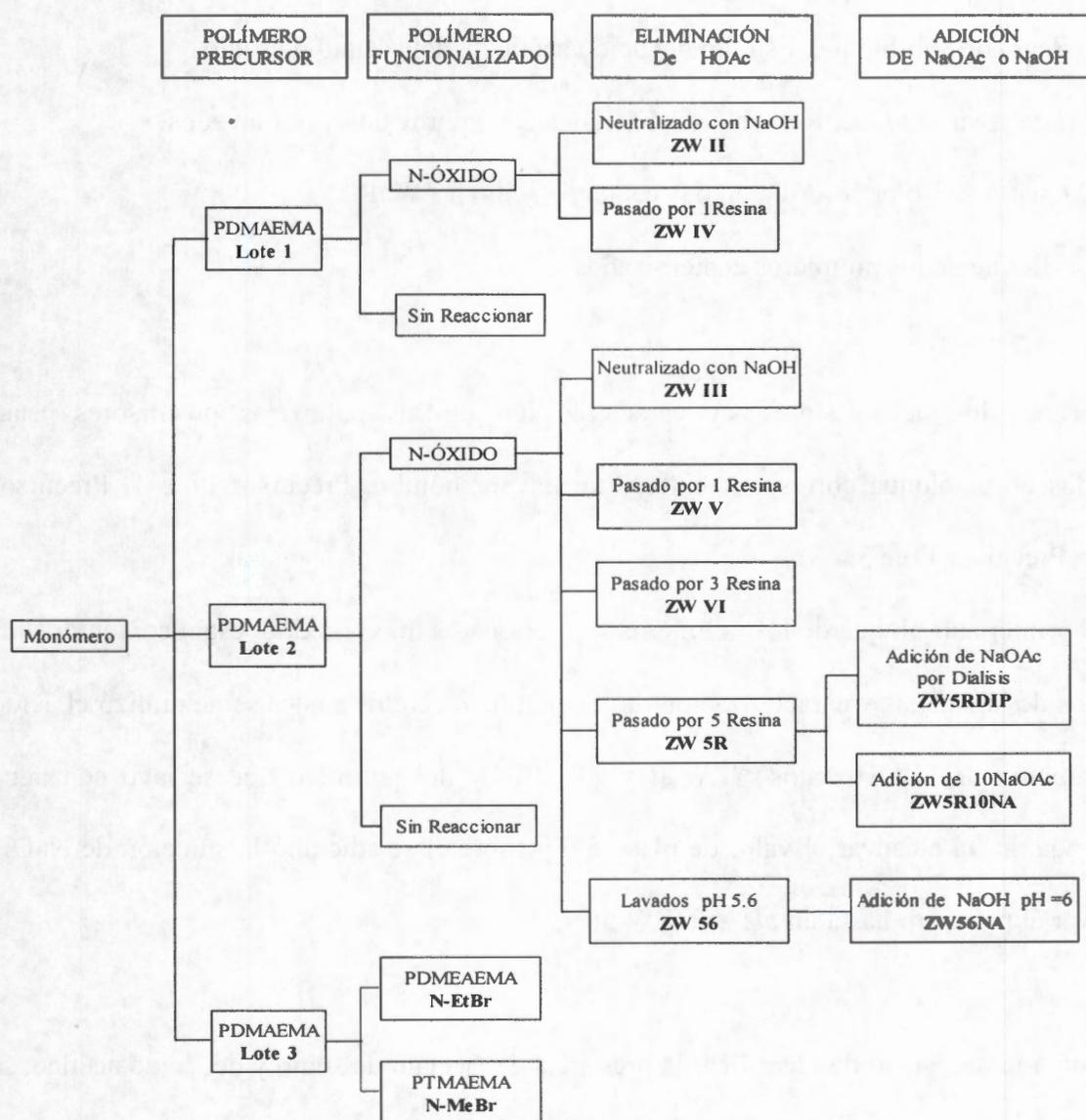


Diagrama de bloques de las reacciones para la obtención de los polímeros

Los resultados se presentan en diferentes bloques, en los cuales se agrupan los de la síntesis y caracterización de los polímeros con características similares, la secuencia de bloques es la siguiente:

- 3.1 Bloque de los precursores
- 3.2 Bloque de los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido
  - 3.2.1 Primer sub-bloque. Neutralización del ácido acético con NaOH
  - 3.2.2 Segundo sub-bloque. Estudio del ácido acético y del acetato de sodio
  - 3.2.3 Tercer sub-bloque. Remoción del ácido acético por resina y por lavados
  - 3.2.4 Cuarto sub-bloque. Adición de acetato de sodio a ZW5R
- 3.3 Bloque de los polímeros cuaternizados

Los resultados de la síntesis y caracterización de los polímeros precursores están contenidos en el bloque correspondiente, y tienen por nombre Precursor Lote 1, Precursor Lote 2 y Precursor Lote 3.

En el primer sub-bloque de los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido, están contenidos los resultados de la síntesis y caracterización de los polímeros en los cuales se neutralizó el ácido con la adición de NaOH acuoso (ZW II y ZW III), y del polímero que se lavó con agua desionizada, hasta alcanzar el valor de  $\text{pH} = 5.6$  y sobre él se adicionó la solución de NaOH para llevar al polímero hasta un  $\text{pH} = 6$  (ZW 56NA).

Debido a la necesidad de identificar la presencia del acetato de sodio y del ácido acético, se realizó el estudio de ellos. Los resultados son presentados en el segundo sub-bloque.

El tercer sub-bloque de los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido, contiene los resultados de caracterización del polímero que es pasado una o varias veces por una columna empaquetada con resina de intercambio iónico. También se incluyen los resultados del polímero al que se le retiró la mayor cantidad de ácido acético remanente por medio de lavados con agua desionizada, hasta alcanzar el valor de  $\text{pH} = 5.6$ .

Una parte del polímero N-óxido del lote 1 se pasó una vez por la columna obteniéndose el polímero con poca cantidad de acetato de sodio (ZW IV). Mientras que el polímero del lote 2 se paso 1 vez por la columna (ZW V), una parte de él se paso 3 veces por la resina (ZW VI), otra fracción se pasó por la columna 5 veces (ZW5R). En el polímero lavado exhaustivamente (ZW 56) se considera que la cantidad de acetato de sodio es mínima, ya que tiene  $\text{pH} = 5.6$ .

Con el objetivo de comprobar que se adhieren grupos acetato de sodio del medio circundante al grupo  $\text{N}^+\text{-O}^-$  del polímero zwitteriónico, a una parte del polímero ZW5R se le adicionó el acetato de sodio de forma indirecta mediante diálisis (ZW5RDIP). A otra porción del ZW5R se le adicionó directamente el acetato de sodio sólido (ZW5R10NA). Los resultados de la caracterización de estos polímeros se presentan en el cuarto sub-bloque.

El bloque de los polímeros cuaternizados, lo conforman los resultados de la síntesis y caracterización de dos sales de amonio; una se formó al unir un grupo etilo al nitrógeno del grupo amina (N-ETBr), mientras que el otro se obtuvo al unir un grupo metilo al nitrógeno de la amina (N-MeBr), ambas sales tienen como contraión al ion bromuro.

A continuación se dan los resultados obtenidos para cada bloque, la discusión de los mismos, y la descripción de los vínculos entre ellos en el caso de que existan.

### 3.1.- BLOQUE DE LOS PRECURSORES

Como se puede observar en el diagrama de bloques de las reacciones, se sintetizaron tres lotes de polímero precursor (PDMAEMA), siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.1.2 del capítulo 2, los productos fueron purificados y caracterizados. El rendimiento promedio de la reacción es del 55-60%.

En la figura 3.1 se muestran las estructuras del monómero (DMAEMA) y la del polímero precursor (PDMAEMA)

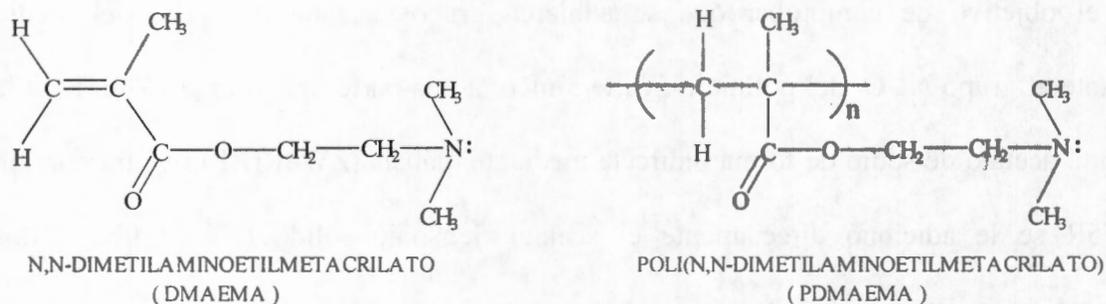


Figura 3.1 Estructura del monómero y del polímero correspondiente

#### 3.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS

El polímero PDMAEMA, es un sólido amorfo, color amarillo claro, es soluble en benceno, metanol, cloroformo y dicloroetano, insoluble en hexano frío. Con él se pueden hacer películas por evaporación del disolvente.

### 3.1.2 ANÁLISIS ELEMENTAL

A los tres polímeros precursores, se les determinó su composición porcentual por duplicado. Los resultados se reportan como el promedio de ellos y aparecen en la tabla 3.1. Los datos teóricos correspondientes, fueron calculados al considerar que el polímero no contiene agua.

Tabla 3.1 Análisis elemental de los polímeros precursores sin agua

PDMAEMA	% C		% H		% N	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
Lote 1	61.14	59.97	9.55	9.60	8.90	8.83
Lote 2	61.14	59.71	9.55	9.61	8.90	8.81
Lote 3	61.14	60.67	9.55	9.86	8.90	8.80

Los datos experimentales son un poco menores que los teóricos, entonces se consideró que la diferencia entre ellos se atribuye a la presencia de agua, hecho que se comprueba con los resultados obtenidos en TGA. El porcentaje de agua que se considera es el promedio de los tres precursores, que corresponde a un 2.35% de H<sub>2</sub>O.

Al realizar la corrección con el agua, se obtuvieron nuevos porcentajes experimentales de carbono, hidrógeno y nitrógeno, que son mostrados en la tabla 3.2.

Los resultados del análisis elemental de los precursores sintetizados, son similares con los valores calculados al considerar que ellos absorben poca agua.

Tabla 3.2 Análisis elemental de los polímeros precursores considerando al agua

PDMAEMA	% C		% H		% N	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
Lote 1	61.14	61.41	9.55	9.83	8.9	9.04
Lote 2	61.14	61.15	9.55	9.84	8.9	9.02
Lote 3	61.14	62.13	9.55	10.10	8.9	9.01

### 3.1.3 CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Los espectros FTIR del monómero y de los tres polímeros precursores obtenidos, se muestran en la figura 3. El espectro del monómero se obtuvo inmediatamente después de su purificación, y es empleado como referencia para la comparación entre las señales que aparecen en él y las de los espectros de los polímeros precursores.

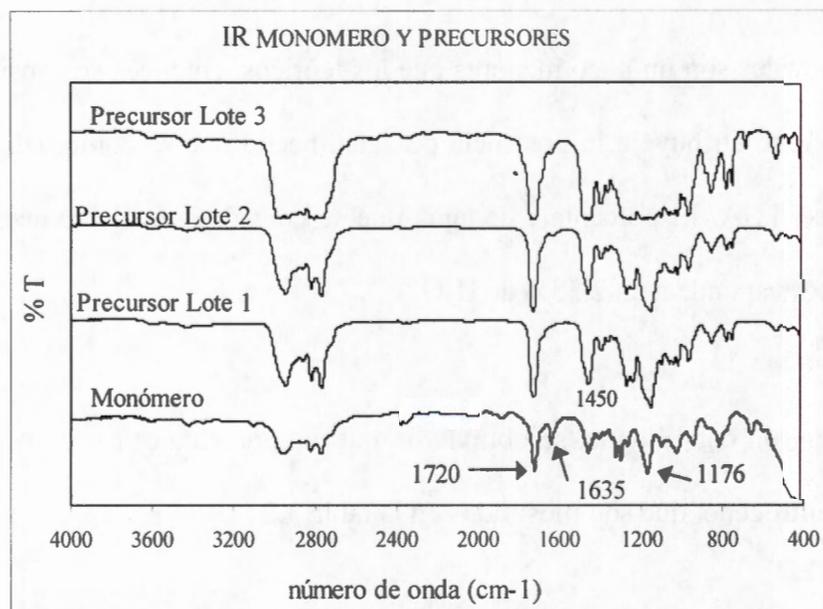


Figura 3.2 Espectros FTIR del monómero y de los polímeros precursores

En todos los espectros encontramos que en el intervalo de  $3000-2700\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas de absorción correspondientes a la vibración stretching, características de los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno alifáticos. Se considera que la banda en  $2800\text{ cm}^{-1}$  es generada por la vibración stretching del enlace N-CH<sub>3</sub>. La banda en  $1720\text{ cm}^{-1}$  es intensa en todos los espectros, es adjudicada a la vibración stretching del grupo carbonilo del éster, el cual está presente en el monómero y en los polímeros precursores, lo que nos indica que durante el proceso de polimerización no se hidrolizó el grupo funcional, evitándose la formación del ácido correspondiente. La banda en  $1456\text{ cm}^{-1}$  es de mediana intensidad, debido a la presencia de la vibración fuera del plano del enlace C-H. La vibración en el enlace sencillo O-C entre el oxígeno del grupo éster y el carbono del etileno, presenta una banda en  $1176\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma la existencia del éster en el polímero.

En el espectro del monómero aparece la banda de absorción en  $1635\text{ cm}^{-1}$ , característica a la vibración stretching o alargamiento del doble enlace entre dos átomos de carbono, siendo la desaparición de esta banda en los espectros de los precursores, el factor determinante para considerar la formación del polímero, debido a que la polimerización se lleva a cabo en los dobles enlaces carbono-carbono, por el mecanismo de los radicales libres.

#### 3.1.4 CARACTERIZACIÓN POR RMN

Los polímeros en estudio tienen en su estructura átomos de hidrógeno y de carbono, los cuales pueden ser identificados con la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, y en función de la posición de su señal se podrá establecer la estructura en la que se encuentran.

3.1.4.1  $^1\text{H}$  RMN

La información obtenida por FTIR nos indicó de que se obtuvo el polímero precursor en los tres lotes. Se procedió a sacar el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  para cada precursor, los cuales se muestran en la figura 3.3, 3.4 y 3.5 respectivamente.

La asignación de cada señal se presenta con letras mayúsculas tanto en la estructura como en el espectro para los diferentes tipos de átomos de hidrógeno en el compuesto. A continuación se describe en forma global los tres espectros obtenidos.

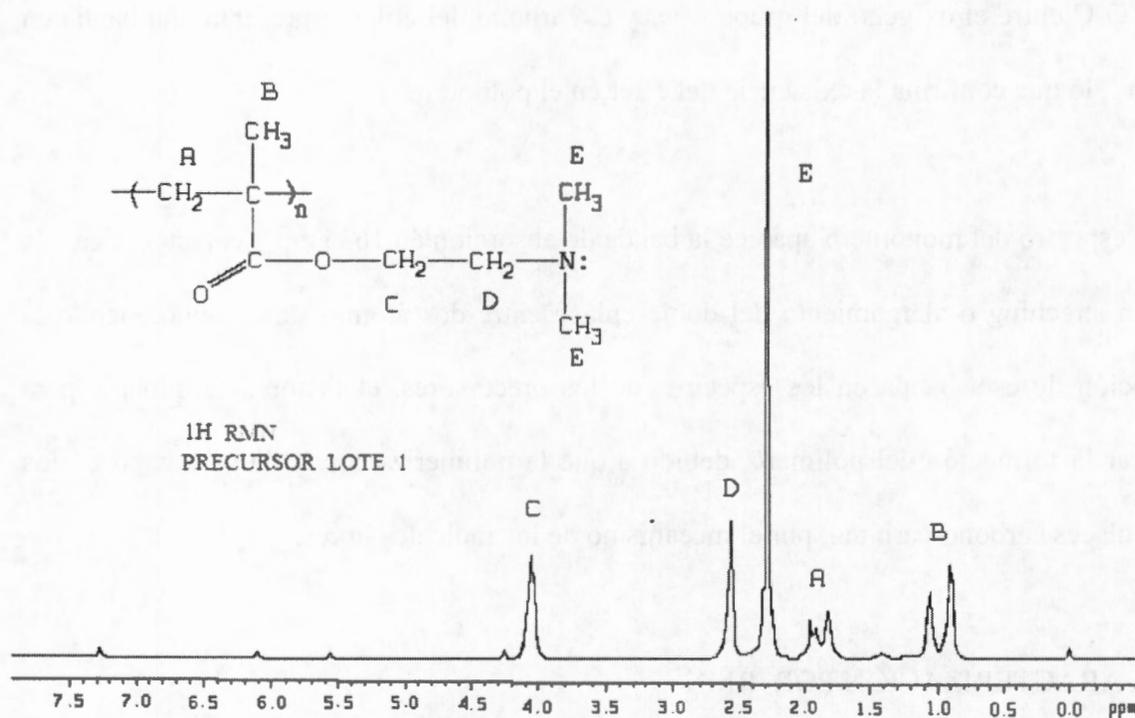


Figura 3.3. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del polímero precursor lote 1

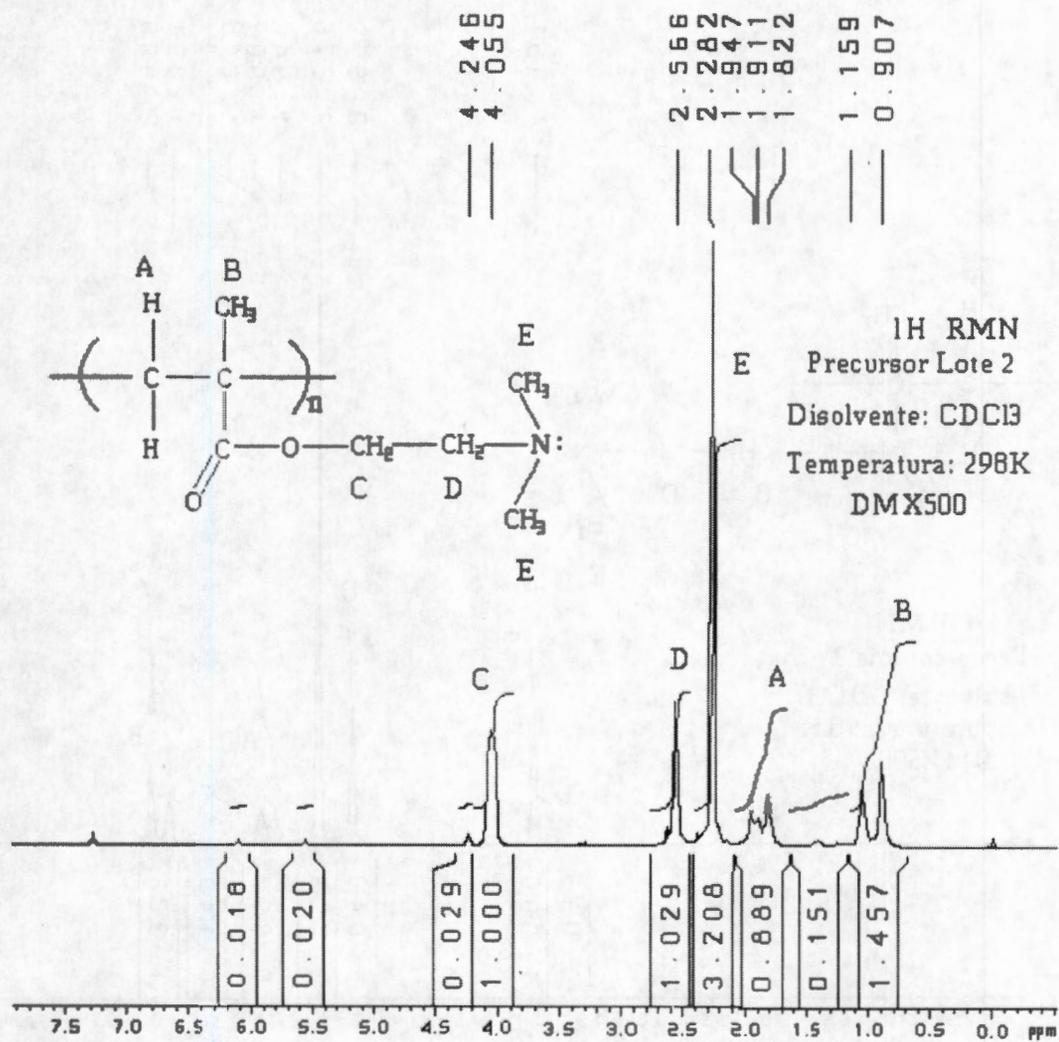


Figura 3.4 Espectro RMN  $^1\text{H}$  del polímeros precursor lote 2

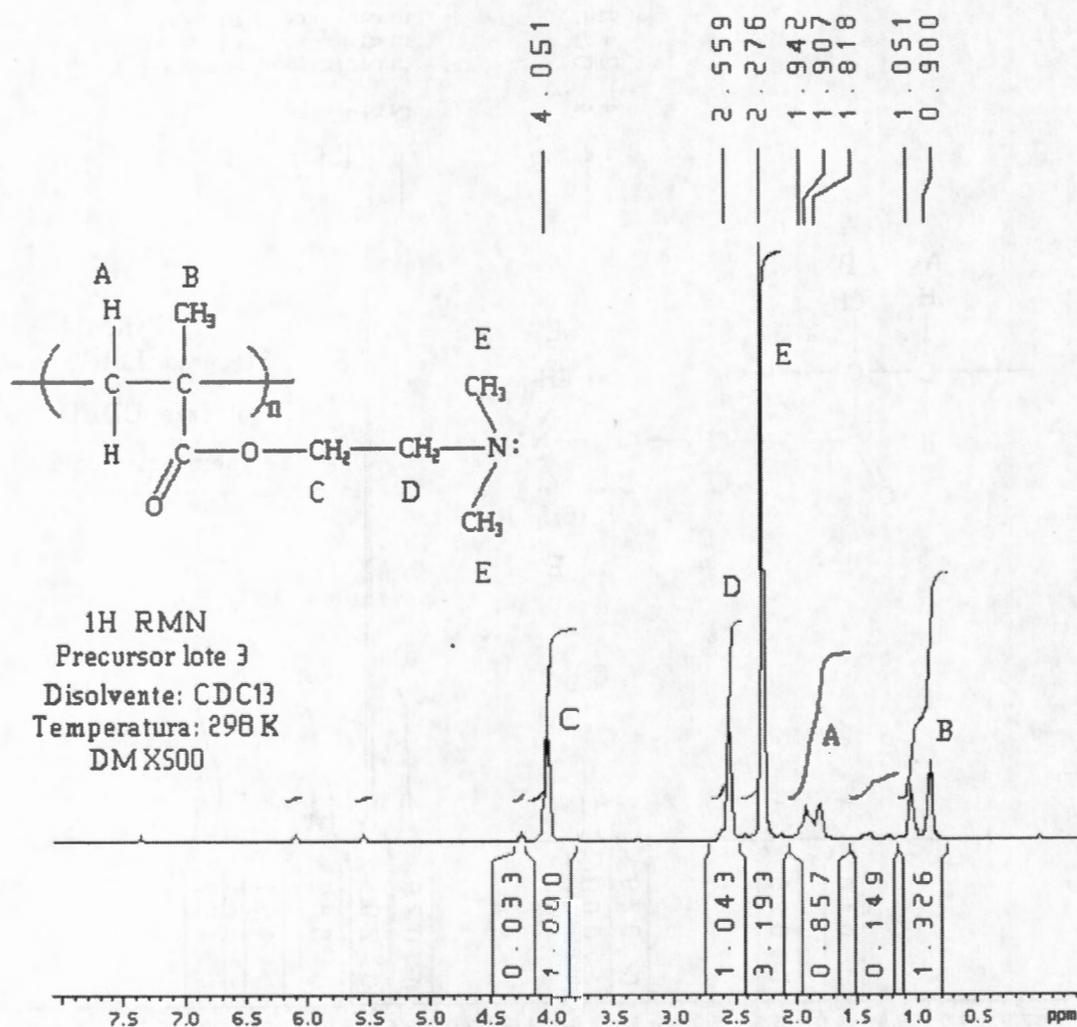


Figura 3.5 Espectro RMN <sup>1</sup>H del polímeros precursor lote 3

Las señales B que se encuentran en 0.9 y 1.1 ppm, corresponden a dos singuletes del metilo del metacrilato, este hecho se puede explicar al considerar que el polímero presenta un ordenamiento sindiotáctico con respecto a los metilos, donde los tres protones de un carbono son equivalentes químicamente y diferentes a los del otro carbono, debido a que tienen

diferente ambiente químico por su posición en el espacio de la estructura molecular tridimensional.<sup>11,122</sup>

La letra A abarca dos señales tipo singulete, una aparece en 1.8 y la otra en 2.0 ppm, que corresponden a dos protones no equivalentes del metileno esto nos indica que los dos protones son diferentes debido al ordenamiento tipo sindiotáctico.

En 2.3 ppm se encuentra una señal singulete intensa que integra para 6 protones correspondiente a la señal E, lo que es asociada a los protones de los dos grupos metilo que se encuentran unidos directamente al nitrógeno, siendo todos ellos equivalentes químicamente. Se observa una señal singulete en 2.6 ppm señal D, la cual es debida a la interacción de los protones equivalentes del metileno que está unido directamente al nitrógeno, con los protones del metileno que está unido al oxígeno del éster, en cada metileno los protones son iguales. Se tiene ahora la interacción de los protones del metileno unido al oxígeno del éster, con los protones del metileno unido al nitrógeno, la señal correspondiente se encuentra en 4.1 ppm señal C. Esta se encuentra a campos más bajos con respecto al singulete descrito en el párrafo anterior. La diferencia de 1.5 ppm, es debido a que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno y desproteje más al núcleo de los protones.

#### 3.1.4.2. <sup>13</sup>C RMN

Las figuras 3.6 y 3.7 muestran el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C del polímero precursor de los lotes 2 y 3, respectivamente. Para tener mayor facilidad en la asignación de las señales que se encuentran en el espectro, cada átomo de carbono de la estructura se etiqueta con una letra minúscula.

Al analizar cada uno de los espectros y comparándolos entre sí, notamos que presentan el mismo número de señales, la posición de las mismas se menciona en el siguiente párrafo.

El carbono del metilo unido al carbono cuaternario genera dos señales en el intervalo de 16 a 18 ppm las que están marcadas con la letra "b", ambas señales son consideradas como singuletes que son generadas por su ordenamiento sindiotáctico. Las parejas de datos son: 16.63, 18.47 y 16.44, 18.30 ppm, para el lote 2 y el lote 3, respectivamente. Al carbono del metileno que se encuentra en el metacrilato, le corresponden dos señales y están etiquetadas con la letra "a" y aparecen muy cercanas a 45 ppm, de las cuales se considera sólo la de mayor intensidad, para el lote 2 la señal está en 44.69 ppm mientras que para el lote 3 se encuentra en 44.85 ppm. El carbono de los metilos unidos al nitrógeno marcados con la letra "e", desarrolla una señal intensa cerca de 46 ppm por lo que se consideran como carbonos equivalentes. En el lote 2 aparece en 45.74 ppm y en el lote 3 lo hace en 46.03 ppm. El carbono cuaternario desarrolla una señal que es considerada un grupo de señales, la que es identificada en el espectro con la letra "g", la intensidad de esta señal es muy pequeña, (debido a la interacción con los otros carbonos) y aparece cerca de 54 ppm. Para el lote 2 lo hace en 54.06 ppm y el lote 3 está en 53.97 ppm. Existe en el espectro una señal que aparece cerca de 57 ppm identificada con la letra "d", la cual es adjudicada al carbono del metileno que está unido al nitrógeno, en el lote 2 la señal se encuentra en 62.85 ppm y en 62.7 ppm en el lote 3. La señal cercana a 62 ppm y que es señalada con la letra "c", corresponde al carbono del metileno unido al oxígeno, ya que éste le crea una desprotección que se ve reflejada en su desplazamiento a campos más bajos. Para el lote 2 aparece en 62.85 ppm y para el lote 3 se encuentra en 62.79 ppm.

El carbono del carbonilo del grupo éster, desarrolla la señal en 177 ppm a la que se le asignó la letra "f", de la cual notamos que su intensidad es pequeña. En el espectro del lote 2 la señal aparece en 177.23 ppm mientras que para el lote 3 se encuentra en 177.4 ppm.

Estas posiciones de las señales serán nuestra referencia, para poder hacer la comparación entre ellas y las de los polímeros funcionalizados

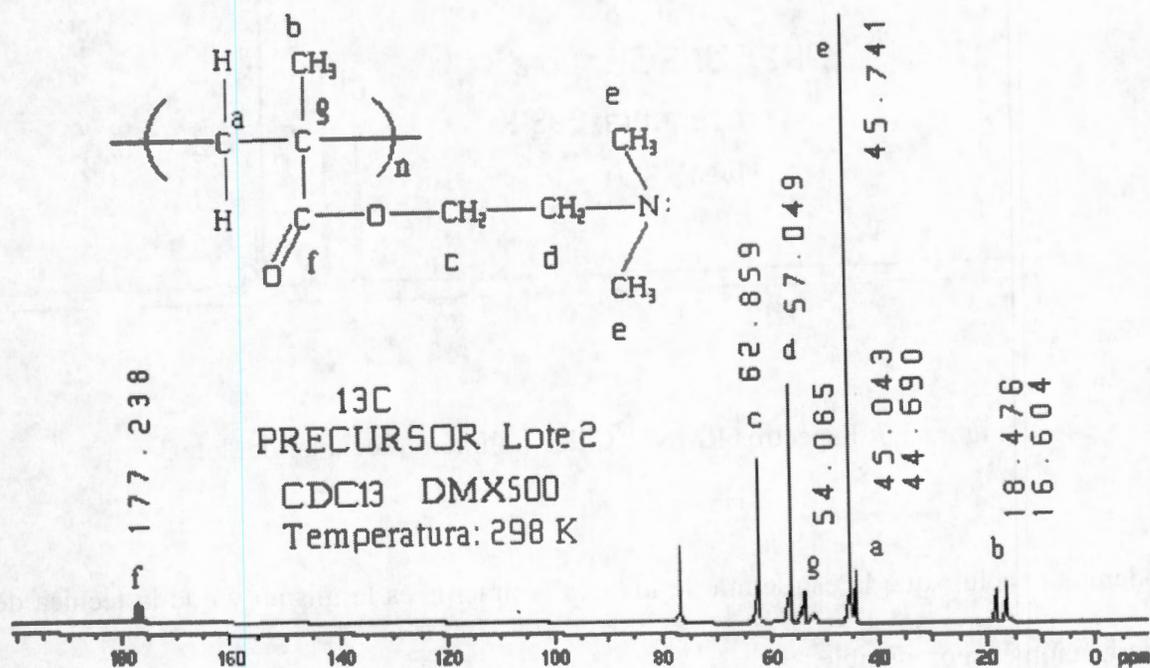


Fig. 3.6 Espectro RMN <sup>13</sup>C del polímero precursor lote 2

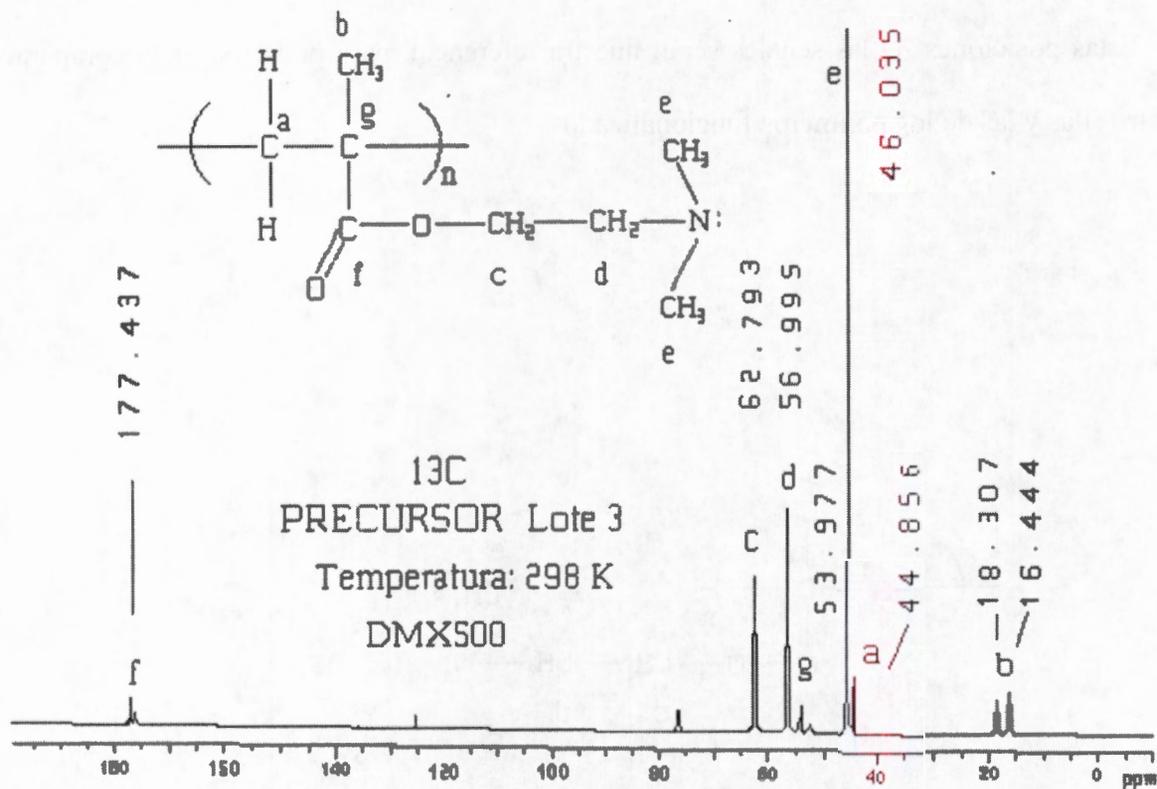


Figura 3.7 Espectros RMN  $^{13}\text{C}$  del polímero precursor del lote 3

Podemos concluir que la estructura de los tres polímeros es la misma y que la técnica de polimerización es reproducible.

### 3.1.5 CARACTERIZACIÓN POR TGA

En la figura 3.8 se presentan los resultados del comportamiento térmico de los polímeros precursores, realizado por la técnica de TGA. Se puede observar que los tres termogramas son

parecidos, por lo cual, para realizar los cálculos correspondientes se consideraron los valores promedio de todas las pérdidas de masa.

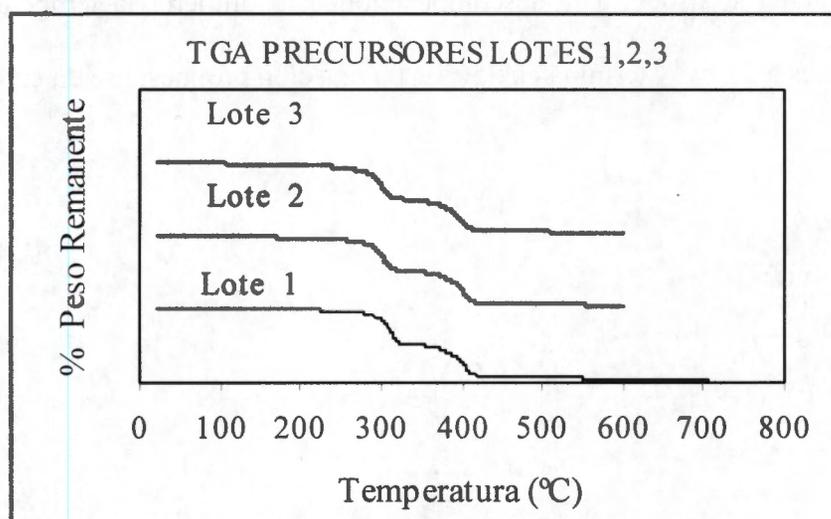


Fig. 3.8 Termograma del polímero precursor de los tres lotes

Como se puede ver en los termogramas, los polímeros se descomponen en tres etapas. La primera empieza a temperatura ambiente y termina en 270°C, la segunda etapa inicia en 270°C y termina en 350°C, la tercera etapa inicia en 350°C y termina en 450°C.

La primera etapa se adjudica a la pérdida de agua, que es considerada como un porcentaje de humedad del  $(3 \pm 1)\%$ , dando como resultado que el porcentaje real del polímero es el 97%, y además nos indica que estos materiales adsorben poca agua.

De acuerdo a los resultados que se encontraron por FTIR, en el espectro del polímero precursor (PDMAEMA), aparecen bien definidas las señales de metilos y metilenos, por lo

tanto no están enmascaradas por la vibración H-O del agua, lo que nos dice que el material adsorbe poca agua, hecho que concuerda con el 3% de agua encontrado en TGA.

La segunda etapa se asocia a la descomposición del polímero, la temperatura inicial de descomposición es a 270°C y termina en 350°C. La reacción propuesta se da en la figura 3.9.

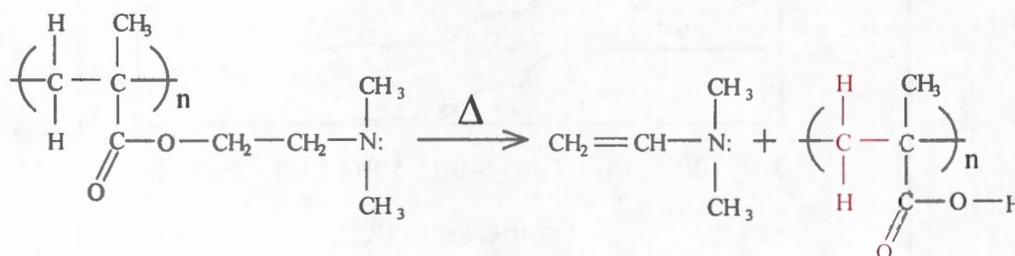
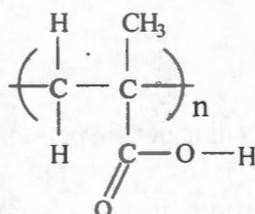


Fig. 3.9 Reacción de descomposición del polímero precursor

Donde la molécula que se pierde es la dimetilvinilamina, quedando como residuo el poli(ácido metacrílico). La amina insaturada tiene P.M. = 71 g/mol que concuerda con la pérdida de masa para esta etapa. Al tomar en cuenta el porcentaje real del polímero en la muestra total y el peso molecular de la amina, teóricamente, la pérdida de la amina vinílica corresponde a un 44% ± 1 % de la masa del polímero, mientras que el dato obtenido experimentalmente como promedio de los TGA que se corrieron originalmente es de 45% ± 1%. Cuatro años después, se corrieron nuevamente los termogramas, obteniéndose el mismo patrón de degradación, solo que ahora la etapa de descomposición correspondiente es de un 46%, dato que está muy cercano al valor obtenido la primera vez y al valor calculado teóricamente. Comparando los valores de los porcentajes experimentales con el valor del porcentaje teórico, podemos observar que la diferencia entre ellos es relativamente pequeña, por lo que consideramos que la diferencia está

englobada en el error de percepción al asignar el inicio y término de la etapa de la degradación. Hecho que nos da confiabilidad en nuestros resultados y de la estabilidad del polímero precursor.

El poli(ácido metacrílico) es el residuo de la segunda pérdida de materia, tiene un P.M. = 86 g/mol y la estructura que aparece a continuación, al considerar el porcentaje corregido del polímero, teóricamente le corresponde un 53 % del peso del polímero original y por TGA el valor promedio es de 51 %  $\pm$  1%



La tercera etapa inicia en 350°C y termina en 450°C, es considerada como la descomposición del poli(ácido metacrílico), su fragmentación nos lleva a obtener el metano como residuo y la especie que se libera es el poli(ácido acrílico) que es un ácido  $\alpha,\beta$  insaturado, la reacción que se propone se muestra en la figura 3.10. La pérdida teórica del ácido corresponde a un 43.24%, mientras que por TGA el valor promedio en la primer corrida es de 42.24% y en la segunda corrida de un 42.85%.

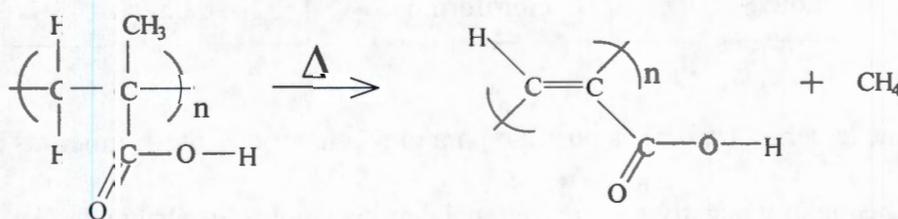


Fig. 310 Reacción de descomposición del poli(ácido metacrílico)

De los 450°C y hasta los 600°C queda un residuo que teóricamente corresponde a un 9.8% del peso total del polímero, pero por TGA el promedio de la primer corrida es de 7.5% y en la segunda corrida un 8.07%, para poder explicar este resultado se considera que el metano se descompone en carbono e hidrógeno molecular, al carbono le corresponde teóricamente un 7.41% y al hidrógeno el 2.47%, lo que nos indica que la materia remanente es carbono.

### 3.1.6. DETERMINACIÓN DE $(dn/dc)$

Para la determinación del peso molecular por dispersión de luz, fue necesario determinar el incremento del índice de refracción con respecto a la concentración del polímero  $(dn/dc)$  que corresponde a la longitud de onda del rojo, aplicando el desarrollo que se mencionó en el apartado 2.1.4 del capítulo 2.

En la tabla 3.3 aparecen los valores obtenidos y los disolventes utilizados.

Tabla 3.3 Valores de  $(dn/dc)$  de los precursores y disolvente usado

PDMAEMA	disolvente	$(dn/dc)$
Lote 1	metanol	0.157
Lote 2	cloroformo	-0.0526
Lote 3	cloroformo	-0.0526

Como se puede ver, el  $(dn/dc)$  es positivo para el precursor del lote 1, mientras que para los otros lotes es pequeño y negativo. Esta diferencia en los valores, es atribuida a las polaridades de los disolventes empleados en las mediciones.

### 3.1.7 DETERMINACION DEL $M_w$

Al conocer los valores de los  $(dn/dc)$  se procedió a determinar los pesos moleculares de los polímeros precursores en el mismo disolvente que se utilizó en las mediciones del índice de refracción, dicha determinación se realizó por dispersión de luz estática en el Wyatt, donde el equipo proporciona los valores de  $M_w$ , de RMS (radio cuadrático medio) y del segundo coeficiente del Virial ( $A_2$ ) absolutos, se consideran los resultados que tienen una incertidumbre menor del 10% con respecto al valor numérico. Los resultados obtenidos son presentados en la tabla 3.4.

Tabla 3.4  $M_w$ , RMS y  $A_2$  de los polímeros precursores

PDMAEMA (disolvente)	$M_w$ (Dalton)	RMS (nm)	$A_2$ (mol mL/g)
Lote 1 (metanol)	$2.09 \times 10^5$	50.1	$7.01 \times 10^{-4}$
Lote 2 (cloroformo)	$2.38 \times 10^5$	36.2	$3.04 \times 10^{-4}$
Lote 3 (cloroformo)	$6.28 \times 10^4$	-----	$4.28 \times 10^{-4}$

El peso molecular en peso de los precursores del lote 1 y del lote 2 son del orden de los doscientos mil Dalton, lo que nos indica que el método de síntesis es reproducible. Al comparar el valor de  $M_w$  del polímero correspondiente al lote 3 con el de los otros dos, es menor en un orden de magnitud. La explicación a la diferencia entre los resultados, es que, posiblemente no fue usada la misma cantidad de iniciador.

El valor del segundo coeficiente del virial, nos indica que los disolventes utilizados en las mediciones son buenos disolventes termodinámicamente hablando.

### 3.1.8 CARACTERIZACIÓN POR UV-Vis

En la estructura química del polímero precursor existe un carbonilo del grupo funcional éster, por lo cual esperamos que exista una transición electrónica del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  y una del tipo  $n \rightarrow \pi^*$  del carbonilo, las que regularmente aparecen en la región del ultravioleta que se considera se encuentra en el intervalo de 190 a 300 nm .

El espectro correspondiente a PDMAEMA se muestra en la figura 3.11.

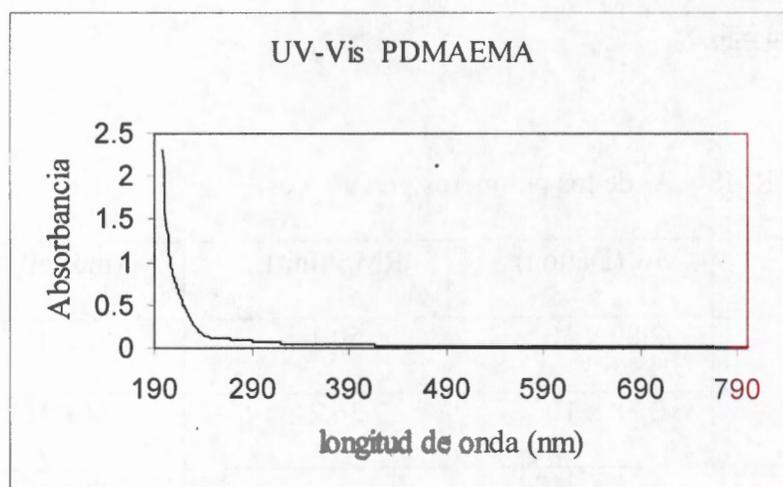


Fig. 3.11 Espectro UV-Vis del PDMAEMA

La trayectoria de la absorbancia no muestra banda de absorción en el intervalo de 190 nm a 790 nm, pero en el intervalo de 199 a 240 nm la absorbancia disminuye conforme aumenta la longitud de onda, lo que nos indica que existe una transición electrónica a mayor energía, cuyo valor máximo se encuentra localizado en una longitud de onda menor a 190 nm.

Se decidió amplificar el eje de la absorbancia de 0 a 0.2 el espectro correspondiente se muestra en la figura 3.12, donde puede observar que existe una absorción en forma de hombro, que cual inicia en 249 nm y termina en 300 nm, se consideró que el máximo del hombro se encuentra en 269 nm.

Esta banda se adjudica a una transición electrónica del grupo carbonilo del tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , entre los electrones libres y el enlace  $\pi$ , que es de menor energía que la transición tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

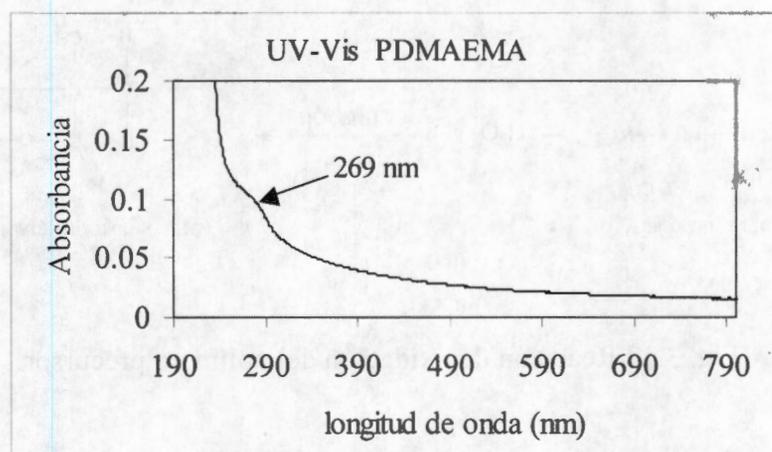


Fig. 3.12 Espectro UV-Vis del PDMAEMA a menor Absorbancia

### 3.2 BLOQUE DE LOS POLÍMEROS ZWITTERIÓNICOS TIPO N-ÓXIDO

La primera reacción de funcionalización del PDMAEMA, es su oxidación con peróxido de hidrógeno al 30% en ácido acético, la reacción general se muestra en la figura 3.13, siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.2.1.

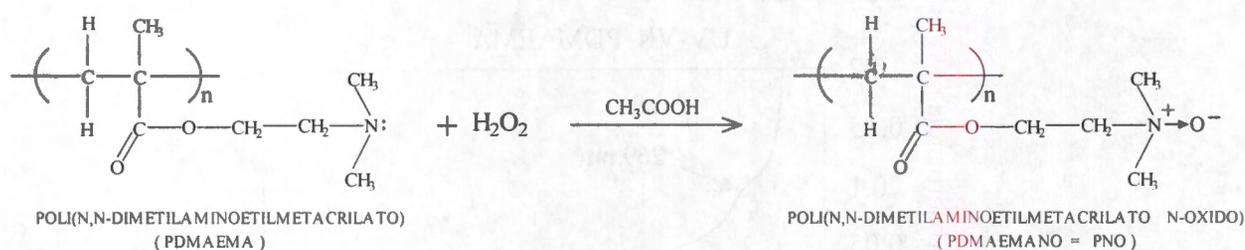


Fig. 3.13 Reacción de oxidación del polímero precursor.

En la reacción de oxidación se forma un enlace tipo covalente coordinado del nitrógeno hacia el oxígeno generando el grupo óxido de amina ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) que es eléctricamente neutro, generando el polímero zwitteriónico del tipo N-óxido, el ácido acético no interviene en la reacción.

Al inicio de este capítulo se informó que los resultados se agrupan en sub-bloques, de acuerdo al proceso que se utilizó para purificar a los polímeros N-óxido, donde el ácido acético remanente es neutralizado con NaOH o fue eliminado con la resina de intercambio iónico o con lavados de agua.

### 3.2.1 PRIMER SUB-BLOQUE NEUTRALIZACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON NaOH

Los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido que forman este bloque fueron etiquetados como ZW II (lote 1), ZW III y ZW56NA (lote 2) como se puede ver en el diagrama de bloques de reacciones dado en la página 65. Es importante señalar que a los tres polímeros N-óxido, después de sacarlos del reactor, se les eliminó la mayor cantidad de ácido acético por destilación a presión reducida y 25°C. La solución resultante en los tres casos presentaba un pH = 1, debido al ácido acético remanente. Para aumentar el pH de la solución polimérica, se hicieron lavados con agua desionizada para formar el azeótropo entre el agua y el ácido acético, el cual fue retirado por medio de la destilación a vacío a 25°C. A los polímeros ZW II y ZW III se les llevó a un pH = 4 con lavados continuos. Al tercer polímero ZW 56NA, se le realizaron tantos lavados con agua desionizada hasta que se alcanzó un pH = 5.6, proceso que corresponde al Método III descrito en el apartado 2.2.2 del desarrollo experimental. Cuando en los polímeros tenían el pH = 4 y pH = 5.6 respectivamente, se les adicionó NaOH 0.1 M para que la solución polimérica tuviera un pH = 6, siguiendo el procedimiento que corresponde al Método I del apartado 2.2.2. Es importante tener en cuenta que al adicionar el NaOH, se lleva a cabo una reacción de neutralización ácido-base, que se muestra a continuación:



el producto en este caso es la sal acetato de sodio  $\text{Na}^+ \text{OOCCH}_3$  que es muy soluble en agua y en acetona por ser un compuesto polar. La purificación de los polímeros N-óxido, se

realizó mediante la precipitación de acetona fría siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.2.2.1 del capítulo 2, que es una técnica propuesta de este trabajo.

Inicialmente se consideró que durante el proceso de precipitación del polímero en acetona, la sal  $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{OOCCH}_3$  queda suspendida en la solución acetona-agua y sólo precipitaba el polímero N-óxido y lo obtendríamos con un alto grado de pureza.

El rendimiento promedio para las tres reacciones de oxidación después de la purificación es del 55- 70%.

#### 3.2.1.1 PROPIEDADES FISICAS

Los tres polímeros zwitteriónicos N-óxido purificados, presentan el mismo aspecto físico, son de color amarillo claro y porosos cuando están secos. Al dejar el polímero zwitteriónico expuesto al medio ambiente se observa que se hidrata fácilmente, adquiriendo un aspecto huloso.

Todos son solubles en agua y en cloruro de sodio 0.1 M, pasando por la etapa de hinchamiento y consecuente solubilización. Presentan el olor característico de las aminas y se puede hacer películas con ellos empleando el agua como disolvente.

#### 3.2.1.2 ANÁLISIS ELEMENTAL

La composición porcentual de los tres polímeros zwitteriónicos N-óxido ZW II, ZW III y ZW 56NA, se realizó por duplicado, los resultados que se dan en la tabla 3.5 son el promedio de los mismos. Los datos teóricos correspondientes fueron calculados al considerar que los polímeros no contienen agua ni acetato de sodio.

Tabla 3.5 Análisis elemental de los polímeros N-óxido ZW II, ZW III y ZW 56NA

PDMAEMANO	% C		% H		% N	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
ZW II	55.49	42.90	8.67	9.28	8.09	6.13
ZW III	55.49	41.29	8.67	9.24	8.09	5.96
ZW 56NA	55.49	43.16	8.67	9.33	8.09	6.34

Como podemos ver para el polímero ZW 56NA los porcentajes de los elementos son ligeramente mayores que los obtenidos en los otros dos polímeros, sobre todo en el % N, esto se explica asumiendo que en los lavados se logró retirar mayor cantidad de ácido acético. Sin embargo, estos porcentajes son menores a los encontrados por cálculos teóricos, hecho que nos indica que si existe agua presente en las muestras. Se procedió a realizar los cálculos tomando en cuenta el diferente número de moléculas de agua con respecto a una molécula de polímero, obteniendo los resultados que aparecen en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Porcentaje de C, H, N y O en los polímeros en función del número de aguas

% ELEMENTO	1 Molécula	2 Moléculas	3 Moléculas	4 Moléculas
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
% C	50.26	45.93	42.29	39.18
% H	8.89	9.09	9.25	9.38
% N	7.32	6.69	6.17	5.71
% O	33.51	38.28	42.29	45.73

Al realizar la comparación de estos datos con los obtenidos por análisis elemental, se observa que están muy cercanos a los que corresponden al polímero con 3 moléculas de agua, de estos resultados asumimos que los polímeros tienen 3 moléculas de agua unidas al grupo funcional N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ), entonces se puede reorganizar los datos generándose la tabla 3.7, donde el porcentaje de oxígeno se obtuvo por diferencia del 100%

Tabla 3.7 Análisis elemental de los polímeros N-óxido ZW II·3H<sub>2</sub>O, ZW III·3H<sub>2</sub>O y ZW 56NA·3H<sub>2</sub>O

PMAEMANO	% C		% H		% N		% O*	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
ZW II	55.49	56.28	8.67	12.17	8.09	8.03	27.75	23.52
ZW III	55.49	54.17	8.67	12.12	8.09	7.82	27.75	25.84
ZW 56NA	55.49	56.62	8.67	12.24	8.09	8.32	27.75	22.82

\* obtenido por diferencia

Podemos observar que los porcentajes experimentales son muy cercanos a los teóricos. Estos resultados nos dan la confianza de considerar que los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido presentan la propiedad de ser higroscópicos, hecho que se verificará con FTIR y el estudio térmico.

### 3.2.1.3 CARACTERIZACIÓN POR FTIR

El espectro FTIR del polímero N-óxido debe tener el mismo tipo y número de señales que el del polímero precursor, ya que tienen la misma cadena principal, la única diferencia que se espera encontrar entre los espectros, es la presencia de la señal debida a la vibración de alargamiento del enlace coordinado ( $N^+ \rightarrow O^-$ ), grupo que está presente en el polímero zwitteriónico.

En la figura 3.14 se muestran el espectro FTIR de cada uno de los tres polímeros funcionalizados junto con el del polímero precursor. En el intervalo de  $3400$  a  $2700\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha debida a la vibración stretching del enlace H-O de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  que enmascara a las bandas de vibración stretching de los metilos y metilenos, fenómeno que no existe en el polímero precursor. En el espectro de los polímeros N-óxido aparece la banda en  $955\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración del enlace  $\text{N}^+\text{O}^-$  alifático, lo que indica que la amina terciaria sí se oxida, resultado que está de acuerdo con la asignación que dan Hiwatashi et al. a la vibración N-O con el valor de  $960\text{ cm}^{-1}$ , ya que ellos sintetizaron el mismo polímero que nosotros, pero por otro método.<sup>102</sup>

En el espectro del precursor también existe una banda con un número de onda ligeramente mayor que  $955\text{ cm}^{-1}$  y es adjudicada a una vibración stretching del enlace C-N de una amina alifática.

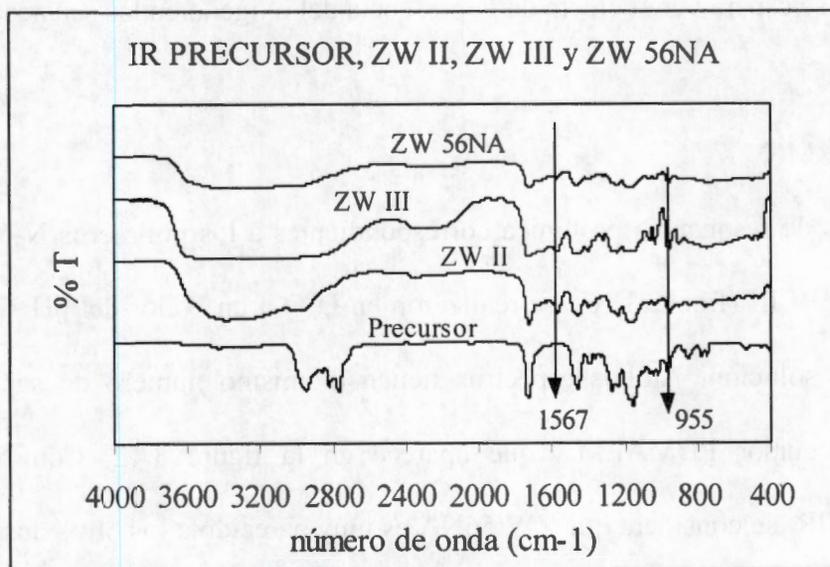


Fig. 3.14 Espectros FTIR del polímero precursor y de los polímeros N-óxido

En dichos espectros, también existe una banda pequeña en  $1567\text{ cm}^{-1}$  que es generada por la vibración stretching del carbonilo perteneciente al ión acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), lo que nos indica que este anión junto con su contraión ( $\text{Na}^+$ ) se encuentran unidos al polímero zwitteriónico N-óxido. En este trabajo inicialmente consideramos que el acetato está unido al nitrógeno cuaternario, mientras que el ión sodio lo está al oxígeno negativo, las uniones son del tipo electrostático.

Por esta técnica se tiene la información de que los polímeros zwitteriónicos N-óxidos son higroscópicos, propiedad que se incrementa por la presencia del acetato de sodio además de que también los transforma en un polielectrolito.

#### 3.2.1.4 CARACTERIZACIÓN POR RMN

En esta parte se espera ver el efecto de la presencia del oxígeno en las señales

##### 3.2.1.4.1 $^1\text{H}$ RMN

Los espectros de resonancia protónica correspondientes a los polímeros N-óxido ZW II (figura 3.15) y ZW III (figura 3.16), se realizaron en  $\text{D}_2\text{O}$  a un valor del  $\text{pH} = 6$  que es el que presenta la solución. Ambos espectros tienen el mismo número de señales que el espectro del precursor PDMAEMA que aparece en la figura 3.12. Con base en los resultados de FTIR, se considera que ZW 56NA es muy parecido a los otros dos, ya que por tener una cantidad de muestra pequeña no se pudo obtener su espectro de RMN. A continuación se describe el espectro de los polímeros N-óxido, es pertinente mencionar que con una letra mayúscula se señala el tipo de protón en la estructura del polímero y también con ella se asigna su línea espectral correspondiente.

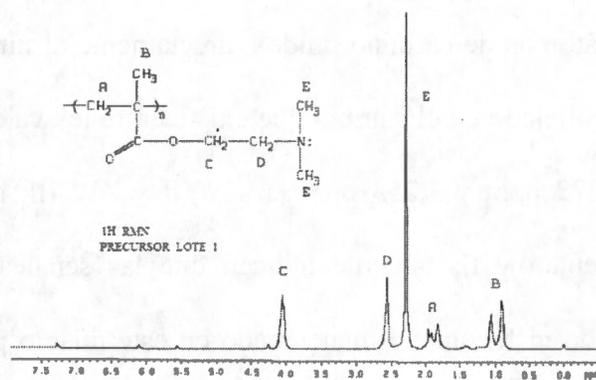


Fig. 3.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del polímero precursor PDMAEMA en  $\text{CDCl}_3$

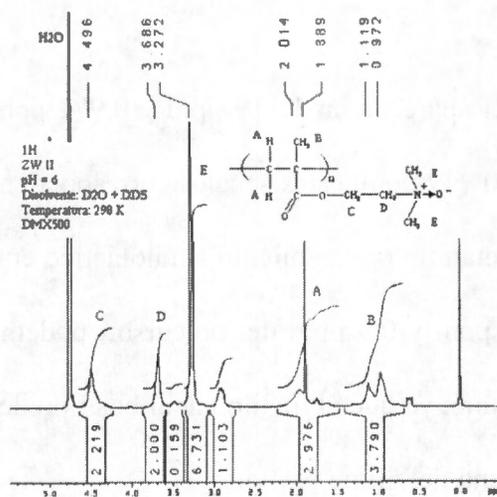


Fig. 3.15 Espectro RMN  $^1\text{H}$  del polímero N-óxido ZW II

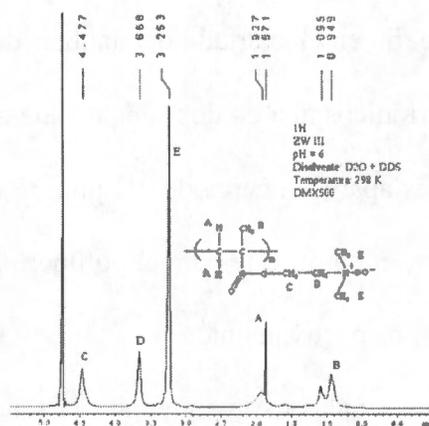


Fig. 3.16 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del polímero N-óxido ZW III

La presencia del oxígeno del N-óxido genera una mayor desprotección sobre los protones soportados en átomos de carbono unidos directamente al nitrógeno del grupo N-óxido, efecto que se ve reflejado en el cambio que existe entre los valores de la señal E del precursor 2.3 ppm a 3.272 ppm y 3.253 ppm en ZW II y ZW III, respectivamente. Los valores numéricos aumentan y físicamente indican que las señales se desplazan hacia campos más bajos, debido al fenómeno mencionado en este mismo párrafo, esta señal es intensa y es un singulete que integra para 6 protones aislados y equivalentes químicamente, se asocia a los protones de los dos grupos metilo que se encuentran unidos directamente al nitrógeno.

Las señales B en ZW II aparecen en 1.119 ppm y 0.972 ppm mientras que para ZW III aparecen en 1.095 ppm y 0.949 ppm, estas señales corresponden a dos singuletes del metilo del metacrilato, que presentan un ordenamiento sindiotáctico entre ellos. Comparando estos datos con el valor de 1.1 ppm y 0.9 ppm del precursor, podemos decir que las señales no sufren desplazamiento alguno, ya que el metilo en ambos tipo de polímero se encuentra más alejado del átomo de oxígeno del grupo N-óxido.

La letra A en el espectro del polímero precursor corresponde a una señal doble que aparece en 1.9 ppm y 1.8 ppm ambas señales son de la misma intensidad. La explicación de la existencia del doblete se dio en el apartado del análisis de los precursores. La misma letra A en los polímeros zwitteriónicos abarca dos señales una ancha y otra aguda tipo singulete de mayor intensidad, ambas aparecen cerca de 2.0 ppm. Para el ZW II las señales aparecen en 2.014 ppm y 1.889 ppm, mientras que para el polímero ZW III las señales se encuentran en 1.927 ppm y 1.871 ppm, respectivamente.

La interpretación a estas señales es la siguiente: la señal ancha que aparece cerca de 2 ppm, corresponde a señal múltiple debido la interacción entre los dos protones equivalentes

de los dos grupos metileno con los protones de los dos grupos metilo por el ordenamiento tipo sindiotático

La señal aguda que aparece en 1.8 ppm es nueva, es adjudicada a los protones del metilo del acetato de sodio y como este compuesto no forma parte de la cadena principal del polímero N-óxido, no sufre alguna interacción con otros núcleos protónicos, por lo cual sus protones están aislados y dan una sola señal. Este resultado nos da indica la existencia de la sal acetato de sodio unido electrostáticamente al grupo N-óxido del polímero zwitteriónico. Por lo tanto la señal que aparece en 1.889 ppm en el espectro de ZW II y en 1.881 ppm en el espectro de ZW III, a ambas señales las podemos considerar que corresponden al metilo del acetato de sodio.

Se observa en el espectro del polímero precursor una señal singulete en 2.6 ppm referida como señal D que integra para 2 protones, es debida a los protones equivalentes del metileno que está unido directamente al nitrógeno. Esta señal D se encuentra en 3.686 ppm y 3.668 ppm en los polímeros N-óxido ZW II y ZW III, respectivamente, con la misma integración. Podemos notar que existe un desplazamiento a campos más bajos, dicho corrimiento es debido a la presencia del oxígeno que genera un efecto desprotector sobre estos protones.

Los protones del metileno unido al oxígeno del éster interaccionan con los protones del metileno unido al nitrógeno, la señal correspondiente en el espectro del precursor se encuentra en 4.1 ppm que integra para dos protones y es reconocida como la señal C. Esta señal que integra para dos protones, en los polímeros zwitteriónicos ZW II y ZW III aparece en 4.496 ppm y 4.477 ppm, respectivamente. Podemos ver que la señal se encuentra a campos ligeramente más bajos con respecto al singulete del precursor, este recorrimiento es creado por la presencia del oxígeno del grupo N-óxido  $N^+ \rightarrow O^-$ , que a

pesar de encontrarse a tres enlaces de distancia de los protones de este metileno, genera una ligera desprotección a larga distancia sobre ellos.

En los polímeros zwitteriónicos, se observa que la señal de los protones del metileno unido al oxígeno del éster aparece a campos más bajos que la señal de los protones del metileno unido directamente al nitrógeno, la diferencia entre las señales es de 0.8 ppm, mientras que la diferencia entre estas dos señales en el polímero precursor es del orden de 1.8 ppm. Como podemos apreciar, la distancia entre las señales disminuye debido a la presencia del oxígeno del N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ), lo que nos indica que los protones del metileno unido al nitrógeno sufren una mayor desprotección.

La asignación que se les dio a todas las señales, menos la que aparece en 1.8 ppm, está de acuerdo con la asignación que dan Hiwatashi et al, ya que ellos no emplean el ácido acético ni NaOH en la purificación de su producto.<sup>102, 26</sup>

#### 3.2.1.4.2 $^{13}C$ RMN

En la figura 3.7, 3.17 y 3.18, se encuentra el espectro de  $^{13}C$  RMN del polímero precursor, de ZW II y ZW III, respectivamente. Se analizan los espectros con el objetivo de poder apreciar mejor el desplazamiento de las señales en los polímeros N-óxido con respecto al precursor.

En todos los espectros se asignaron a las señales de los átomos de carbono de la estructura del polímero zwitteriónico (N-óxido) con una letra minúscula a cada tipo de carbono, siguiendo la asignación que se dio al precursor.

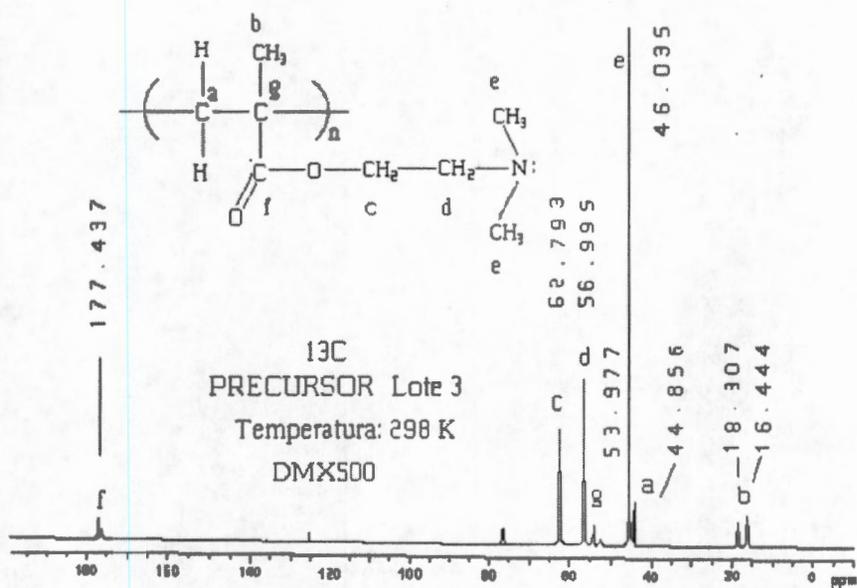


Figura 3.7 Espectros RMN  $^{13}\text{C}$  del polímero precursor del lote 3

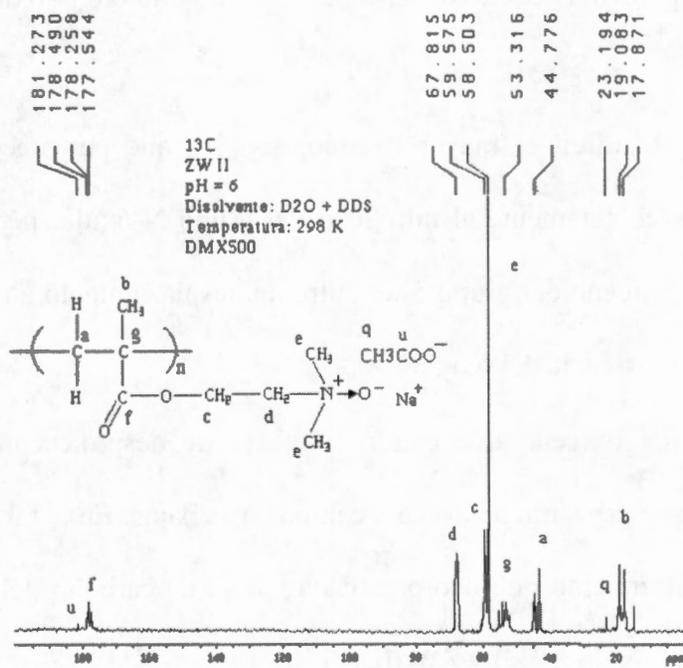


Fig. 3.17 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de polímero N-óxido ZW II

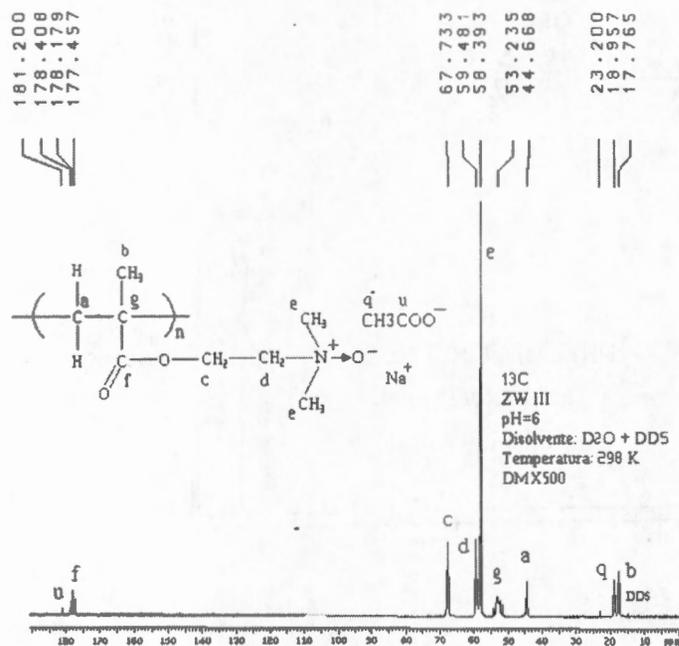


Fig. 3.18 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del polímero N-óxido ZW III

Las señales que sufren el mayor cambio, son las que pertenecen a los carbonos se encuentran unidos directamente al nitrógeno del grupo N-óxido, pero también el carbono que está unido al oxígeno del grupo éster sufre un desplazamiento a campo bajo, aunque se encuentre a mayor distancia del oxígeno.

La presencia del oxígeno que ejerce el efecto de desprotección sobre los carbonos provoca que su línea espectral aparezca a campos más bajos. En la tabla 3.8 se presentan los valores del desplazamiento químico para cada átomo de carbono del polímero precursor y de los polímeros N-óxido ZW II y ZW III,

Tabla 3.8 Valores del desplazamiento químico de los carbonos del ZW II y ZW III

	Precursor	ZW II	ZW III
*CH <sub>3</sub> -C-	16.444 y	17.871 y	17.765 y
(b)	18.307	19.063	18.957
*CH <sub>3</sub> - acetato	-----	23.194	23.200
*CH <sub>2</sub> -C-	44.856	44.776	44.668
(a)			
-*C-	53.977	53.316	53.235
(g)			
*CH <sub>3</sub> -N	46.035	58.503	58.393
(e)			
O-*CH <sub>2</sub>	62.793	67.815	67.733
(c)			
*CH <sub>2</sub> -N	56.995	59.575	59.481
(d)			
*C=O éster	177.437	178.258	178.179
(f)			
*C=O acetato	-----	181.273	181.200

Los desplazamientos de las señales nos indica que el grupo amina si se oxido y se forma el grupo N-óxido  $N^+ \rightarrow O^-$ .

Una señal de baja intensidad se encuentra a campos altos del orden de 23 ppm, es atribuida al carbono del metilo del ión acetato. Esta señal no aparece en el espectro del polímero precursor.

En la región de los carbonilos, aparece una nueva señal de muy baja intensidad ubicada en 181 ppm, se encuentra a campo más bajo que la del al carbonilo del grupo éster, y es adjudicada al carbonilo del acetato de sodio.

Los resultados anteriores están en concordancia con los obtenidos por FTIR, y nos indican que los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido donde se neutralizó el ácido acético con hidróxido de sodio, se genera el acetato de sodio en poca cantidad, el cual está unido al polímero mediante fuerzas electrostáticas, lo que convierte al polímero zwitteriónico que se había considerado como un polianfolito en un polielectrolito.

### 3.2.1.5 CARACTERIZACIÓN POR TGA

Al comparar el termograma del polímero precursor con el del polímero zwitteriónico, encontramos que la descomposición es diferente, en el primero, sólo existen dos pérdidas de masa, mientras que en el segundo son varias etapas de descomposición.

En la figura 3.19 se muestra el termograma correspondiente a cada uno de los polímeros zwitteriónicos ZW II, ZW III y ZW 56NA. Se puede observar que la pérdida de masa inicia a la temperatura de 20°C, pero la dificultad de determinar donde termina dicha pérdida, y donde inicia la siguiente, complica la asignación de las etapas de descomposición.

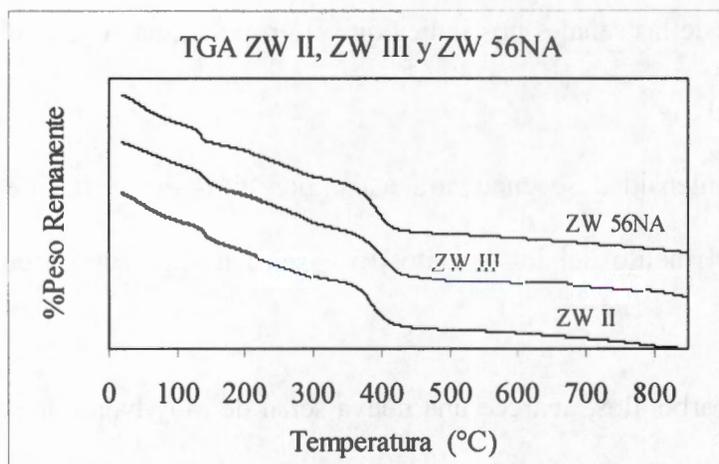


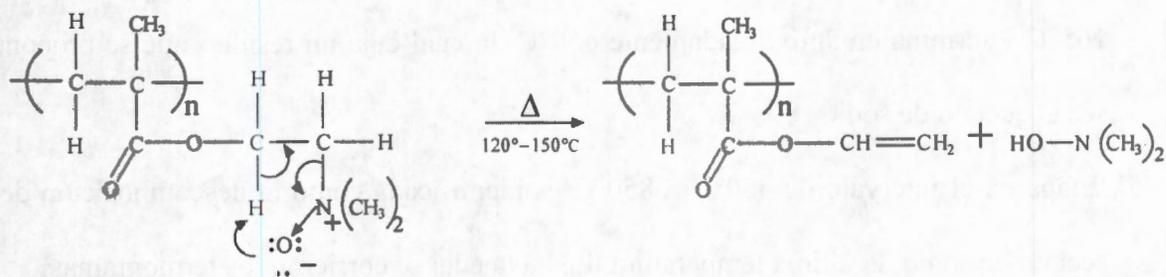
Fig. 3.19 Termograma de los tres polímeros N-óxido tratados con NaOH

Sin embargo, se cuenta con la información de que los óxidos de amina sufren una pirólisis para generar alquenos, donde el oxígeno del grupo N-óxido es eliminado junto con la amina sustituida, la reacción es conocida como la eliminación de Cope, y en su desarrollo se forma un ciclo de cinco miembros (estado de transición) cuando oxígeno del grupo N-óxido se empieza a unir al hidrógeno  $\beta$  con respecto a la amina.

Se forma el grupo hidroxilamina al momento de que el hidrógeno es sustraído completamente por el oxígeno generando la formación de un doble enlace terminal. Esta reacción procede en el intervalo de  $100^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , los productos obtenidos en forma general es la N,N-dialquilhidroxilamina y queda como residuo un alqueno mono-sustituído.

38,41,42,98

También, Sato et al. (31) encontraron que la reacción de eliminación de Cope para el Poli(dimetilaminoetilmetacrilato N-óxido) ocurre en el intervalo de  $120^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ ,



liberando la N,N-dimetilhidroxilamina y quedando como residuo el éster vinilmetacrilato, de acuerdo a la siguiente reacción, pero no mencionan las siguientes etapas de descomposición

Los resultados de Sato los aplicamos a nuestros termogramas, entonces podemos asegurar que la pérdida de masa hasta 120°C corresponde al agua, lo que nos indica que los polímeros N-óxido son higroscópicos, resultado que confirma lo encontrado por FTIR.

Como a los polímeros zwitteriónicos N-óxido ZW II, III y 56NA se les agregó NaOH, y por FTIR y RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  hemos considerado que tienen acetato de sodio, se proponen las siguientes etapas de descomposición, considerando que el intervalo de temperatura abarque a los valores de los tres polímeros:

- 1ª. Etapa en el intervalo de 20°C a 100°C, es adjudicada a la pérdida de agua, teniendo como residuo al polímero N-óxido con acetato de sodio
- 2ª. Etapa en el intervalo 100°C a 165°C, en ella se pierde la dimetilhidroxilamina, donde el residuo es el éster vinilmetacrilato con acetato de sodio
- 3ª y 4ª Etapas corresponden a la descomposición del éster vinilmetacrilato que inician en 165°C y termina en aproximadamente 450°C, la cual deja un residuo que se propone sea el acetato de sodio
- 5ª. Etapa en el intervalo de 450°C a 850°C es identificada como la descomposición del acetato de sodio, la última temperatura final a la cual se corrieron los termogramas.

Estas consideraciones son trasladadas al grupo de termogramas, el cual se muestra en la figura 3.20, donde podemos apreciar que el % del acetato de sodio corresponde a un 14% en los tres casos

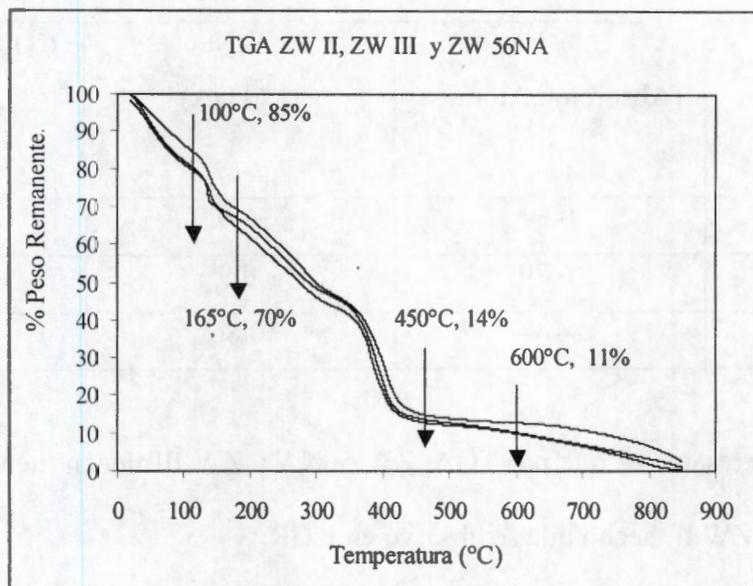


Fig. 3.20 Termogramas con los datos temperatura y % de las etapas de descomposición

Después de cuatro años se obtuvo el termograma de las mismas muestras, encontrándose que presentan un comportamiento de descomposición igual al mostrado en la figura 3.19, indicando que los polímeros N-óxido son estables al paso del tiempo.

Considerando que existe acetato de sodio alrededor del grupo N-óxido, se puede calcular el % de sodio presente en el polímero y la relación entre el número de acetatos de sodio por unidad monomérica usando los datos arrojados por TGA, y por otro lado se mandó determinar por Absorción Atómica el % de sodio presente en ZW II y ZW III. Los resultados se encuentran en la tabla 3.9, que se da a continuación:

Tabla 3.9 Porcentaje de sodio en los polímeros ZW II, ZW III y ZW 56NA

Polímero	% Na (Absorción Atómica)	% Na (TGA)	CH <sub>3</sub> COONa/Unidad monomérica
ZW II	0.84	1.0	0.12
ZW III	0.79	0.9	0.11
ZW 56NA	-----	0.86	0.096

Un resultado interesante es que por TGA, ZW 56NA y ZW III tienen menor cantidad de CH<sub>3</sub>COONa que el ZW II, hecho que se observó en FTIR.

Los resultados muestran estar en concordancia entre sí, por este motivo nos atrevemos a decir, que un polímero N-óxido puede tener unidas electrostáticamente a 0.1 moléculas de CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> Na a cada grupo (N<sup>+</sup>→O<sup>-</sup>) que se encuentra en la unidad repetitiva.

Al hacer la corrección por agua y por el acetato de sodio, podemos proponer que los polímeros N-óxido de este bloque (tratados con NaOH) tienen la siguiente fórmula general:



Realizando los cálculos necesarios y tomando como base la fórmula anterior, donde se ha realizado la corrección de agua y acetato de sodio, se encontraron los porcentajes de los elementos presentes en los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido, los cuales aparecen en la tabla 3.10 que se da a continuación.

Tabla 3.10 Análisis elemental de los polímeros N-óxido ZW II, ZW III-y ZW 56NA con la fórmula  $1\text{PNO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.1\text{NaOAc}$

PMAEMANO	% C		% H		% N		% O	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
ZW II	41.83	42.90	9.06	9.28	5.95	6.13	42.18	41.70
ZW III	41.83	41.29	9.06	9.24	5.95	5.96	42.18	43.51
ZW 56NA	41.83	43.16	9.06	9.33	5.95	6.34	42.18	41.18

Podemos observar que los datos experimentales con los teóricos están cercanos, la diferencia entre algunos de ellos es de 1.5 como máximo, lo que nos indica que la fórmula encontrada se puede considerar lo más cercano a lo real, al tratar el polímero N-óxido con NaOH.

### 3.2.1.6 DETERMINACIÓN DE $(dn/dc)$

Es de vital importancia para determinar del peso molecular del polímero, conocer previamente el valor del  $(dn/dc)$  (unidades de ml/g) a la longitud de onda de 632 nm.

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2, se obtuvo el valor de  $(dn/dc)$  correspondiente para cada polímero iónico, los cuales se encuentran en la tabla 3.11, donde aparecen también el disolvente utilizado en cada caso.

Tabla 3.11 Valores de  $(dn/dc)$  de los precursores y disolvente usado

Polímero	disolvente	$(dn/dc)$ (ml/g)
ZW II	NaCl 0.1 M	0.156
ZW III	NaCl 0.1 M	0.1015
ZW 56NA	NaCl 0.1 M	0.148

Se puede apreciar que se utilizó el mismo disolvente en los tres casos, el valor del incremento del índice de refracción de ZW II y del ZW 56NA es muy parecido, la diferencia entre ellos es de 0.008 (ml/g), mientras que con el del ZW III la diferencia es de 0.054 (ml/g) y 0.047 (ml/g), respectivamente, de hecho se puede considerar que es del orden de 0.05. Podemos suponer que la diferencia entre los valores se encuentra dentro del error de apreciación de las mediciones en el refractómetro, así como en los cálculos realizados.

### 3.2.1.7 DETERMINACIÓN DE $M_w$

Al conocer los valores de los  $(dn/dc)$  se procedió a determinar los pesos moleculares de los polianfolitos en el mismo disolvente utilizado, dicha determinación se realizó por dispersión de luz estática en el equipo Wyatt, donde éste proporciona el valor del peso molecular  $M_w$ , del radio cuadrático medio RMS y del segundo coeficiente del Virial ( $A_2$ ), los resultados obtenidos son presentados en la tabla 3.12.

Comparando el valor obtenido de  $M_w$  del precursor con el del polímero N-óxido correspondiente, el del segundo es menor; esto es debido a que, durante la reacción de

oxidación, la cadena del polímero es degradada, resultado que está en concordancia con lo reportado por Galin.<sup>26</sup>

Tabla 3.12 Mw de los polímeros precursores, Mw, RMS y A<sub>2</sub> de los polímeros N-óxido

Polímero Precursor	Mw (Dalton)	Polímero	Mw (Dalton)	RMS (nm)	A <sub>2</sub> (mol mL/g)
Lote 1	2.09 x 10 <sup>5</sup>	ZW II	1.90x10 <sup>5</sup>	126	1.87x10 <sup>-3</sup>
Lote 2	2.38 x 10 <sup>5</sup>	ZW III	2.08x10 <sup>5</sup>	----	5.98x10 <sup>-4</sup>
Lote 2	2.38 x 10 <sup>5</sup>	ZW 56NA	1.29x10 <sup>5</sup>	----	1.02x10 <sup>-3</sup>

De igual manera, cuando se realizan muchos lavados al polímero con ácido acético, consideramos que existe disminución del tamaño de la cadena debido al calentamiento constante. Por lo tanto en ambos casos, el peso molecular del polímero N-óxido es menor al del polímero precursor.

### 3.2.2 SEGUNDO SUB-BLOQUE. ESTUDIO DEL ÁCIDO ACÉTICO Y DEL ACETATO DE SODIO

Los resultados obtenidos por FTIR, RMN y TGA de los polímeros N-óxido a los cuales se les adicionó NaOH, dejaron ver la presencia del acetato de sodio, por lo que se tuvo la necesidad de realizar los siguientes estudios:

- a) RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C a diferentes pH's del ácido acético
- b) TGA del acetato de sodio

### 3.2.2.1 ESTUDIO POR RMN DEL ÁCIDO ACÉTICO A DIFERENTES pH's

Para confirmar la existencia de la señal aguda cerca de 1.8 ppm que aparece en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los polímeros N-óxido ZW II y ZW III, se obtuvo el espectro de protones del ácido acético a pH de 2,3,4,6 y 11, donde se ajustó el valor del pH con una solución de NaOH diluida. Como es sabido a pH básico se forma el acetato de sodio, dicha transformación se muestra en la figura 3.21.

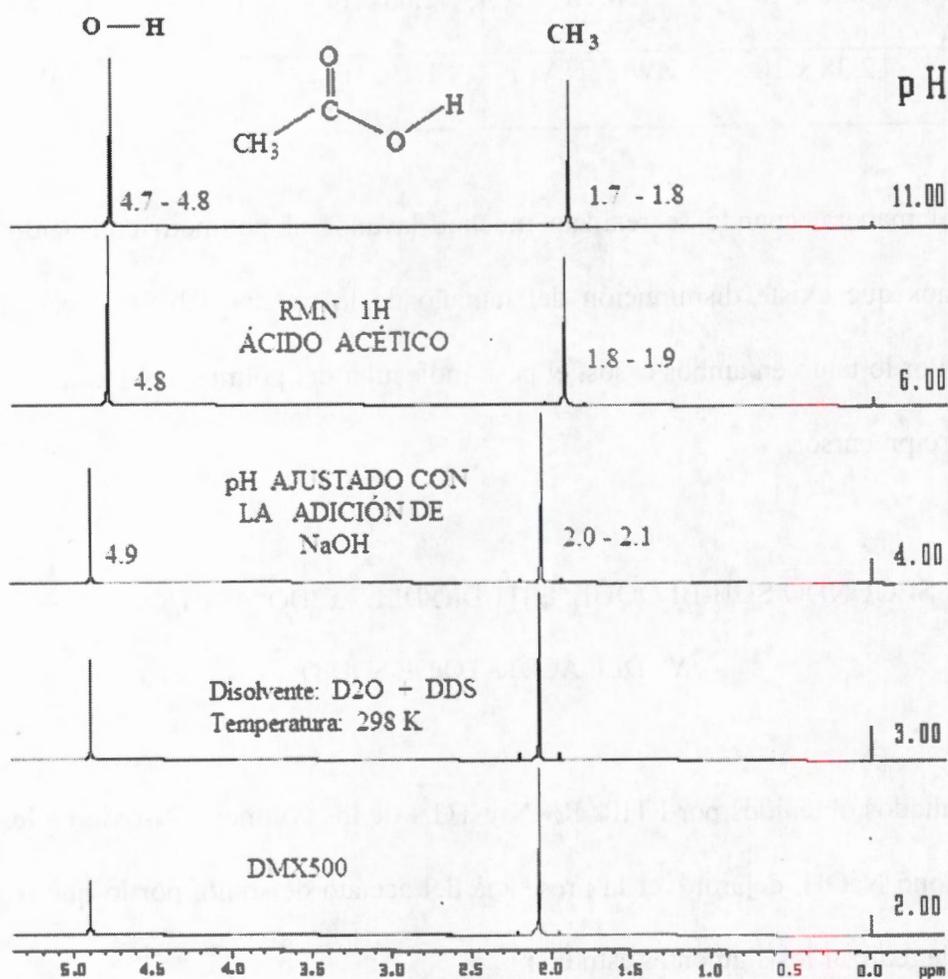


Fig. 3.21 Espectro de  $^1\text{H}$  del ácido acético a los diferentes valores de pH

En dichos espectros aparecen solo dos señales, una en el intervalo de 2.1 ppm a 1.7 ppm desarrollada por los protones aislados y químicamente equivalentes del metilo y otra en el intervalo de 4.9 ppm a 4.7 ppm, atribuida al protón del agua.

La señal del protón del ácido acético que aparece normalmente en el intervalo de 10 a 12 ppm no se observa en los espectros, ya que estos fueron obtenidos en el intervalo de 5 ppm a 0 ppm.<sup>103, 104</sup>

Tanto el espectro del polímero zwitteriónico tipo N-óxido ZW II como el del ZW III a pH=6 presenta la señal en 1.889 ppm y 1.871 ppm respectivamente, y en ambos casos una señal en 4.8 ppm, ubicando estos valores en los espectros del ácido acético a diferentes valores de pH, podemos ver que coinciden con las señales que están en el espectro a pH=6. Por lo tanto, la señal cerca de 1.8 ppm corresponde a los protones del metilo del acetato de sodio y las que aparecen cerca de 4.8 ppm se siguen considerando señales del protón del agua de hidratación.

Con respecto a RMN  $^{13}\text{C}$ , los espectros de los polímeros zwitteriónicos ZW II y ZW III muestran una señal pequeña en 181 ppm, que se adjudicó al carbono del carbonilo del acetato de sodio.

Por lo que, ahora analizaremos los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del ácido acético a los mismos valores de pH = 2,3,4,6 y 11, para identificar la presencia del carbonilo correspondiente.

En la figura 3.22 se encuentra los espectros de  $^{13}\text{C}$  del ácido acético a los diferentes pH's. Como es de esperarse, tanto en el ácido acético a pH menor de 6 como en el ión acetato a pH mayor de 6, deben aparecer dos señales, una a campos bajos y otra a campos altos.

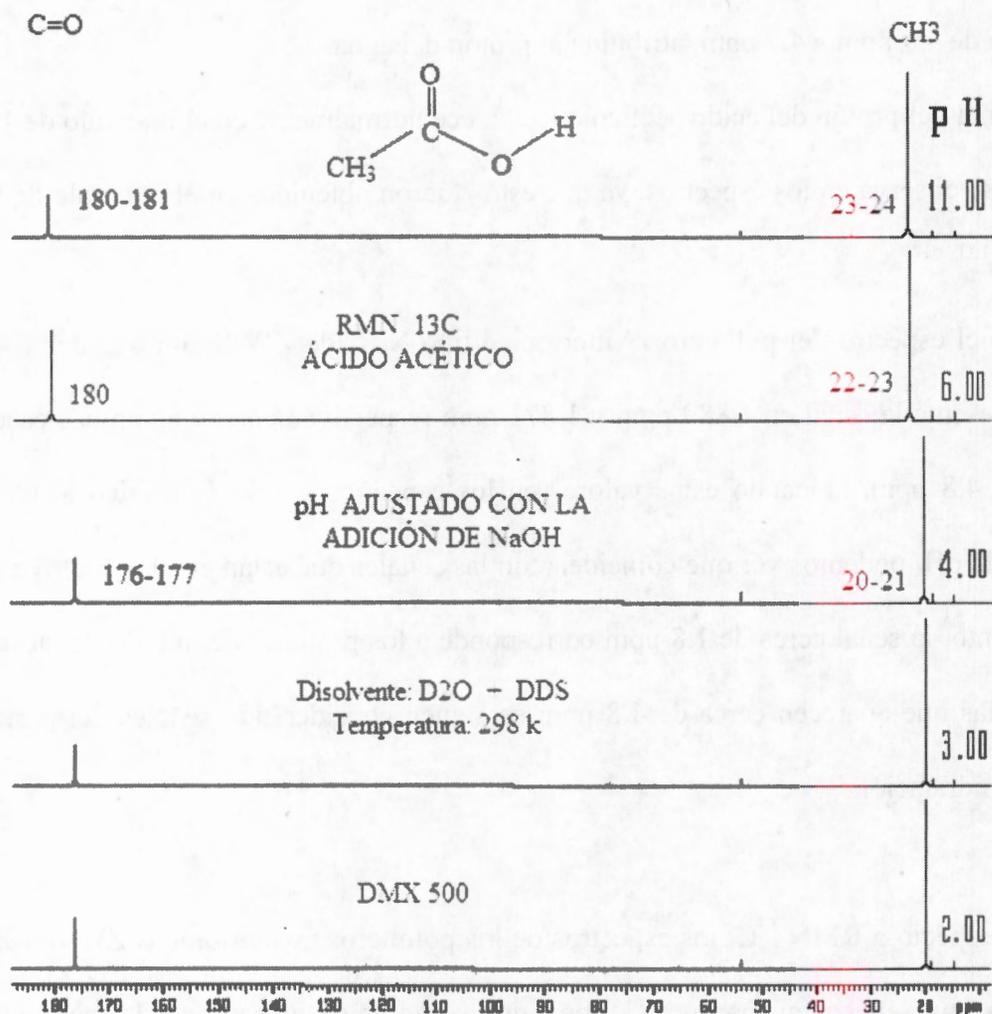


Fig 3.22 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del ácido acético a los diferentes valores de pH

En dichos espectros aparecen solo dos señales, para el ácido acético una aparece a 20 ppm atribuida al metilo y la otra en 176 ppm es adjudicada al carbono del carbonilo. Para el acetato de sodio una aparece a 24 ppm que corresponde al metilo y la otra a 182 ppm debido al carbonilo

El polímero zwitteriónico tipo N-óxido ZW II y el ZW III en solución desarrollan un pH=6, al obtener su respectivo espectro de carbono trece, pudimos ver que el del ZW II contiene las señales en 181.27 ppm y en 23.19 ppm, mientras que el del ZW III las presentan en 181.2 ppm y en 23.2 ppm, ubicando estos valores en los espectros del ácido acético a diferentes valores de pH, podemos ver que coinciden con las señales que aparecen en el espectro del ácido acético a pH=6, donde la especie principal es el acetato de sodio.

Estos resultados indican que en el análisis de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los polímeros zwitteriónicos, la adjudicación hecha a las señales del metilo y del carbonilo del acetato de sodio es correcta, y lo que nos confirma que el acetato de sodio está unido al polímero.

### 3.2.2.2 ESTUDIO POR TGA DEL ACETATO DE SODIO

El termograma de cada uno de los polímeros ZW II, ZW III y ZW 56NA que fueron tratados con NaOH se mostraron en la figura 3.20, durante su análisis se hizo la consideración de que en el intervalo de 450 °C a 850 °C se lleva a cabo la descomposición del acetato de sodio.

Para confirmar dicha aseveración se corrió el termograma de esta sal que previamente se calentó a 90°C con el objeto de eliminar la mayor cantidad de agua, el termograma correspondiente se muestra en la figura 3.23, donde se puede ver que sólo existe una pérdida de materia en el intervalo de 20°C hasta una temperatura de 700°C.

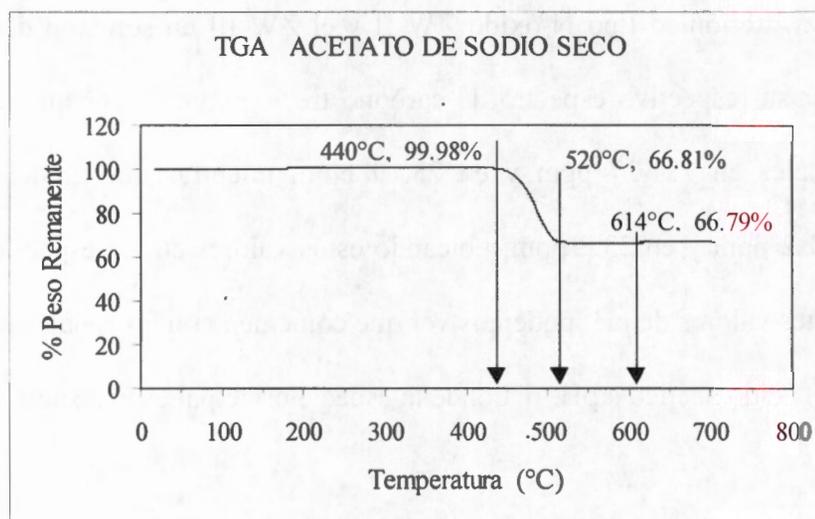
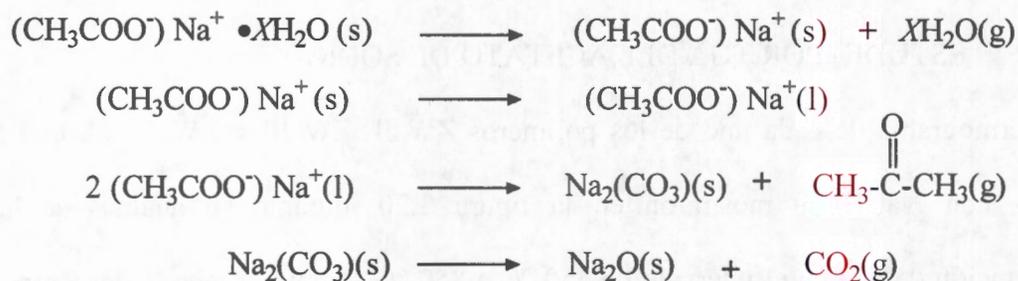


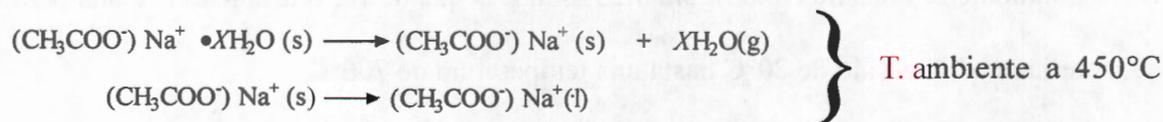
Fig. 3.23 Termograma del acetato de sodio

Se propone que durante esta pérdida de materia, se lleva a cabo la descomposición del acetato de sodio mediante las siguientes reacciones:

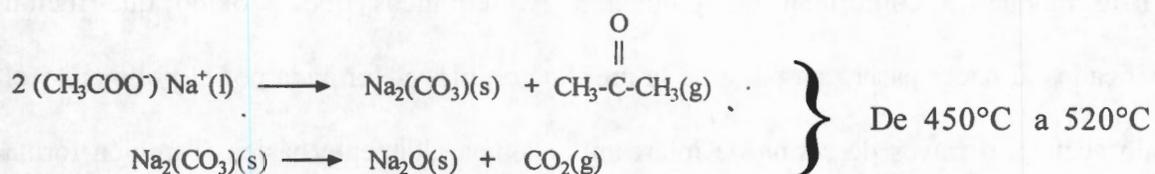


Considerando el termograma y las reacciones anteriores, se hacen las siguientes correlaciones entre la pérdida de materia y el intervalo de temperatura:

En la primera etapa sólo se desprende agua de hidratación y se funde el acetato de sodio.

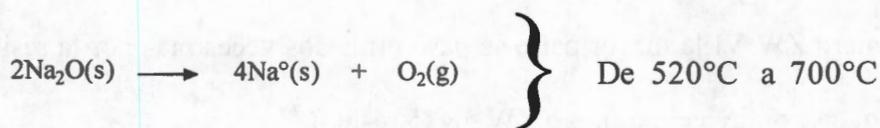


Se considera que la segunda pérdida de materia, es la descomposición de la sal, que está constituida por dos etapas continuas, donde no se puede identificar el término de la primera y el inicio de la segunda, generando el carbonato de sodio y se libera la acetona.



Como podemos observar, el compuesto  $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$  es un intermediario y es una sal iónica, que al descomponerse genera el dióxido de carbono gaseoso y el óxido de sodio sólido que es el residuo.

De la temperatura de  $520^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$  la pérdida de materia corresponde a un porcentaje menor del 1%, por lo que se considera que la descomposición del óxido de sodio se lleva a cabo a una temperatura mayor.



La información importante que se obtiene de este estudio, es que el porcentaje residual del óxido de sodio corresponde a un 66% del peso original del acetato de sodio.

Este resultado nos indica que en el análisis del termograma de cada uno de los polímeros zwitteriónicos, la adjudicación hecha a la presencia del acetato de sodio y su respectiva descomposición térmica, es correcta, y confirmándonos que el acetato de sodio está neutralizando al grupo zwitteriónico.

### 3.2.3 TERCER SUB-BLOQUE REMOCIÓN DEL ACIDO ACÉTICO POR RESINA Y POR LAVADOS

Este bloque lo conforman los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido que fueron purificados al hacer pasar una parte de la mezcla con pH= 4 formada por el polímero y el ácido acético, a través de resina de intercambio iónica altamente básica. También forma parte de este bloque el polímero que fue lavado sucesivamente con agua desionizada hasta alcanzar el pH= 5.6. Como puede apreciarse en el diagrama de reacciones pag 65, los polímeros que fueron pasados por resina de intercambio iónica son los siguientes:

- a) El ZW IV y el ZW V que provienen del precursor del lote 1 y precursor del lote 2, respectivamente se pasaron una vez por resina. Del mismo modo se obtuvo un lote único que se llamo ZW VIII.
- b) la mayor parte del polímero N-óxido ZW V (1 resina) se pasó dos veces más por la resina de intercambio iónico, generando el polímero ZW VI (3 resina)
- c) del polímero ZW VI la mayor parte se pasó otras dos veces mas por la resina, de tal manera que se obtuvo el polímero ZW 5R (5 resina).

Recordando que la resina de intercambio iónico, es la amberlite que tiene como intercambiador al grupo cloruro de trimetilamonio <sup>128</sup>, la cual al ser activada con NaOH al 25%, libera el ión unido al grupo amonio quedando el grupo hidróxido de amonio, que al estar en contacto con el ácido acético, el hidróxido toma el protón formando agua y el trimetilamonio que se une electrostáticamente al anión acetato, la reacción que se desarrolla es la siguiente:



con reacción por la cual esperamos que todo el ácido acético sea eliminado al hacer pasar el polímero N-óxido por la resina varias veces.

A una parte del polímero N-óxido obtenido del lote 2, se aplicó el procedimiento del método 3 del apartado 2.2.2., que consistió en hacer lavados continuos de la mezcla con agua desionizada, obteniendo el polímero ZW 56, durante cada lavado sólo se formaba el azeótropo entre el agua y el ácido acético, el cual era destilado a presión reducida y presumiblemente, entre más lavados se realicen se pretendía asegurar que existía menor cantidad de ácido acético en la mezcla ácida.

### 3.2.3.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido ZW IV, ZW V, ZW VI y ZW5R pasados por resina y el polímero ZW 56, presentan el mismo aspecto físico, son sólidos de color amarillo claro brillante, son muy porosos y quebradizos cuando están secos. Estos polímeros iónicos también tienen la propiedad de hidratarse fácilmente.

Todos son solubles en agua y en cloruro de sodio 0.1 M, este proceso se realiza en menor tiempo que los polímeros tratados con NaOH. Presentan el olor característico de las aminas y se puede hacer películas con ellos.

## 3.2.3.2 ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental de los cinco polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido que son: ZW IV, ZW V, ZWVI, ZW5R y ZW 56, se realizó por duplicado, los resultados que se dan en la tabla 3.13 son el promedio de los mismos. Los datos teóricos correspondientes fueron calculados al considerar que los polímeros no contienen agua ni acetato de sodio.

Tabla 3.13 Análisis elemental de los polímeros N-óxido ZW IV, ZW V, ZW VI, ZW5R y ZW56

PDMAEMANO	% C		% H		% N	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
ZW IV	55.49	46.24	8.67	9.42	8.09	7.69
ZW V	55.49	44.23	8.67	9.42	8.09	7.53
ZW VI	55.49	44.51	8.67	9.56	8.09	9.08
ZW5R	55.49	43.39	8.67	9.57	8.09	7.39
ZW 56	55.49	44.27	8.67	9.48	8.09	9.34

Los porcentajes de carbono y de hidrógeno experimentales son menores de los teóricos, por lo que se realiza la corrección por agua, tomando la información que fue dada en la tabla 3.6 de la sección anterior, ahora encontramos que los datos obtenidos por análisis elemental están muy cercanos a los que corresponden al polímero con 2 moléculas de agua, es decir, que al grupo funcional N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) tiene 2 moléculas de agua unidas a él.

En la tabla 3.14 se muestran los valores teóricos corregidos considerando las moléculas de agua de hidratación, junto con los experimentales, el porcentaje de oxígeno se obtuvo por diferencia del 100%

Tabla 3.14 Análisis elemental de los polímeros ZW IV, V, VI 5R y 56 con 2 H<sub>2</sub>O

PMAEMANO	% C		% H		% N		% O	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
ZW IV	55.49	55.8	8.67	11.38	8.09	9.28	27.75	23.54
ZW V	55.49	53.42	8.67	11.38	8.09	9.09	27.75	26.1
ZW VI	55.49	53.76	8.67	11.55	8.09	10.97	27.75	23.72
ZW 5R	55.49	52.41	8.67	11.56	8.09	8.93	27.75	27.10
ZW 56	55.49	53.48	8.67	11.45	8.09	11.28	27.75	23.79

Se observa que los datos experimentales son semejantes a los datos teóricos. Por lo tanto, podemos decir que los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido que son pasados por resina de intercambio iónico, absorben menor cantidad de agua, y por ende son menos higroscópicos que los polímeros N-óxido a los que se les adicionó NaOH.

### 3.2.3.3 CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Al hacer pasar el polímero iónico por la resina de intercambio iónico altamente básica una o varias veces, así como lavarlo varias veces con agua desionizada, no se genera ninguna reacción química, por lo cual esperamos que su espectro sea igual al del polímero que fue tratado con NaOH, sólo con la variante de que la señal correspondiente al grupo acetato no aparezca.

Es importante recordar que los polímeros ZW III, ZW V, ZW VI y ZW 5R, proceden del mismo precursor. El ZW III es tratado con NaOH, mientras que los demás siguen la

secuencia del número de veces que son pasados por resina tal como se muestra en el diagrama de reacciones, su respectivo espectro de FTIR se agrupa en la Figura 3.24

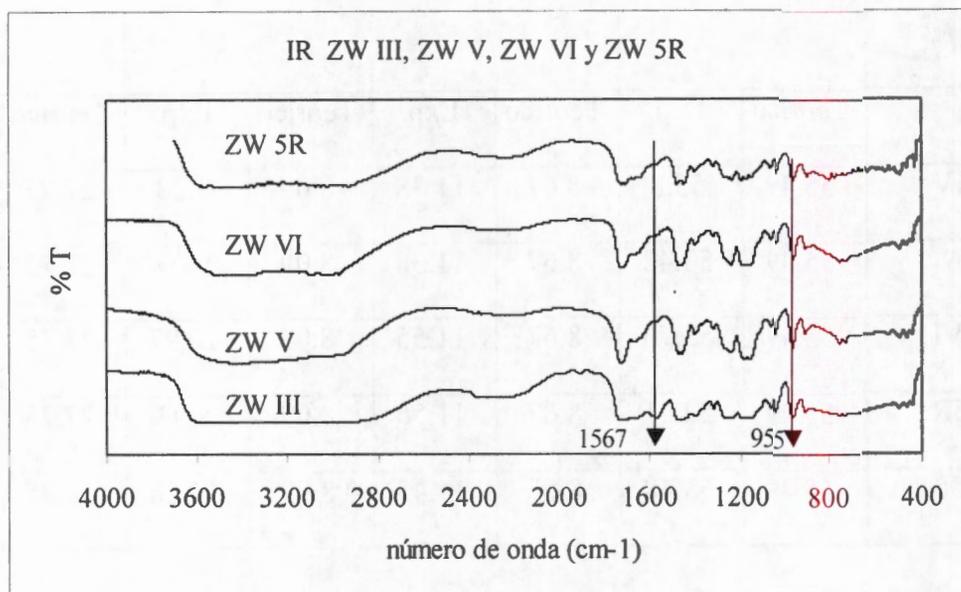


Fig. 3.24 Espectro IR de ZW III, ZW V, ZW VI y ZW 5R

Podemos observar que todos los espectros son parecidos, y se procede a describirlos: La banda ancha que se encuentra en el intervalo de 3600 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  es debida a la vibración stretching del enlace O-H del agua, enmascara a las bandas de vibración stretching de los metilos y metilenos ubicados en el intervalo de 2980-2770  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que los polímeros son higroscópicos, y por lo ancho de la banda es mucha agua la que adsorbe.

Se observa la banda de la vibración stretching del enlace carbonilo en el intervalo 1736-1720  $\text{cm}^{-1}$  y la banda del enlace C-O del grupo éster en el intervalo de 1130-1126  $\text{cm}^{-1}$ , lo que nos asegura que el grupo éster no se hidroliza al pasar el polímero a través de la resina. La presencia de la señal en 955  $\text{cm}^{-1}$  que es debida a la vibración de alargamiento del enlace coordinado ( $\text{N}^+ \rightarrow \text{O}^-$ ) en el polímero zwitteriónico, nos indica que no se genera la

amina terciaria, y por lo tanto el grupo funcional es estable en la presencia de los grupos activos de la resina amberlita.

Nuestro objetivo, en esta parte del estudio, es comprobar que al pasar el polímero por la resina de intercambio se elimina el ácido acético al transformarlo en acetato de sodio y atraparlo en los grupos activos de la resina, hecho que no sucede completamente, ya que al observar los espectros de la figura 3.24, sigue apareciendo la banda en  $1567\text{ cm}^{-1}$  que es generada por la vibración C=O del anión acetato que tiene como contraión al sodio, siendo esta sal la que se une electrostáticamente al grupo funcional  $\text{-N}^+\text{-O}^-$  de los polímeros zwitterionicos.

Ahora, se van a considerar los polímero iónicos ZW IV, ZW 5R y ZW 56. Se escogió esta terna de polímeros, ya que se consideró en ellos presumiblemente se removió la mayor cantidad de ácido acético. Cabe recordar que el ZW 56 no se pasó por resina amberlite, sino que la mezcla ácida fue lavada varias veces con agua desionizada hasta llegar a un pH=5.6.

En la figura 3.25 se muestran el espectro de ZW IV, ZW 5R y ZW 56, en todos ellos la banda de la vibración del enlace H-O del agua es menos ancha que en el espectro de los polímeros tratados con NaOH, indicando que estos polímeros son menos higroscópicos, información que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Análisis Elemental. En  $1720\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda stretching del carbonilo del éster, en el intervalo  $1130\text{-}1126\text{ cm}^{-1}$  la banda del enlace C-O del mismo grupo funcional, y sigue apareciendo en  $955\text{ cm}^{-1}$  la banda del enlace  $\text{N}^+\text{-O}^-$ .

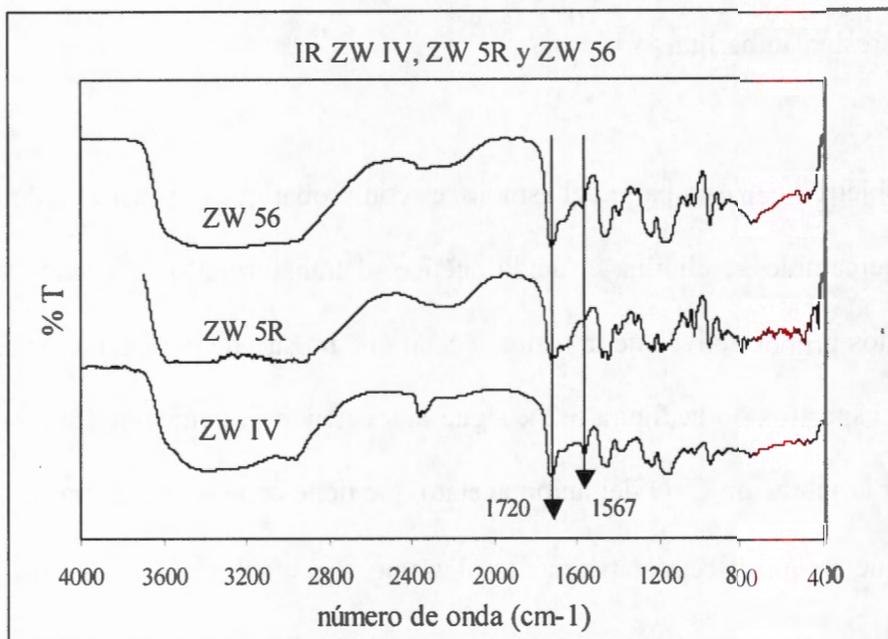


Fig. 3.25 Espectro IR de los polímeros ZW IV, ZW 5R y ZW 56

De la señal que nos interesa, que es la que corresponde a la vibración del carbonilo del ión acetato que aparece en  $1567\text{ cm}^{-1}$ , podemos apreciar que en el espectro del ZW IV y ZW 56 es de mayor intensidad que la de ZW 5R, lo que nos indica que existe menor cantidad de acetato de sodio en el ZW 5R que en los otros polímeros, este hecho se podrá confirmar con estudio de TGA.

Monroy-Soto y Galin<sup>26</sup>, pasaron 3 veces el PDMAEMANO a través de resina de intercambio iónico y encontraron que aun existía ácido acético residual, resultado que concuerda con los resultados obtenidos en ZW IV, ZW V, ZW VI y ZW 5R, como podemos ver en las figuras 3.24 y 3.25.

Comparando el espectro de ZW III que se encuentra en la figura 3.24 con el espectro de ZW IV que está en la figura 3.25, podemos decir que, en el ZW III existe mayor cantidad de acetato de sodio que en ZW IV. La intensidad de la banda del carbonilo de la sal inorgánica, es mayor en los polímeros que se trataron con NaOH, que en los polímeros que se pasaron más de una vez por la resina y que el polímero que fue lavado con agua. Los métodos más eficientes para eliminar la mayor cantidad de ácido acético que se emplea como disolvente en la reacción de oxidación de la amina terciaria, es el de pasar la mezcla ácida por resina de intercambio iónico altamente básica del tipo amberlite y el de lavar con agua desionizada a la mezcla ácida tantas veces como sea necesario hasta que ésta adquiera un  $\text{pH} = 6$ .

#### 3.2.3.4 CARACTERIZACIÓN POR RMN

Esperamos que en los espectros correspondientes, ya no aparezcan las señales del acetato de sodio

##### 3.2.3.4.1 $^1\text{H}$ RMN

Los resultados obtenidos por FTIR y por Análisis Elemental arrojan la información de que los polímeros ZW IV, ZW V, ZW VI, ZW 5R y ZW 56, tienen los grupos funcionales  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{N}^+\rightarrow\text{O}^-$ , también presentes en el ZW II y ZW III, por lo que esperamos que el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los polímeros N-óxido pasados por resina amberlite y el del polímero lavado con agua desionizada, presenten en número y en posición las mismas señales que aparecen en el espectro de ZW II (Figura 3.15) y ZW III (Figura 3.16) que son polímeros tratados con NaOH.

En la figura 3.26 sólo se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de ZW IV, ya que asumimos que los espectros de los polímeros restantes de esta sección son muy parecidos a él.

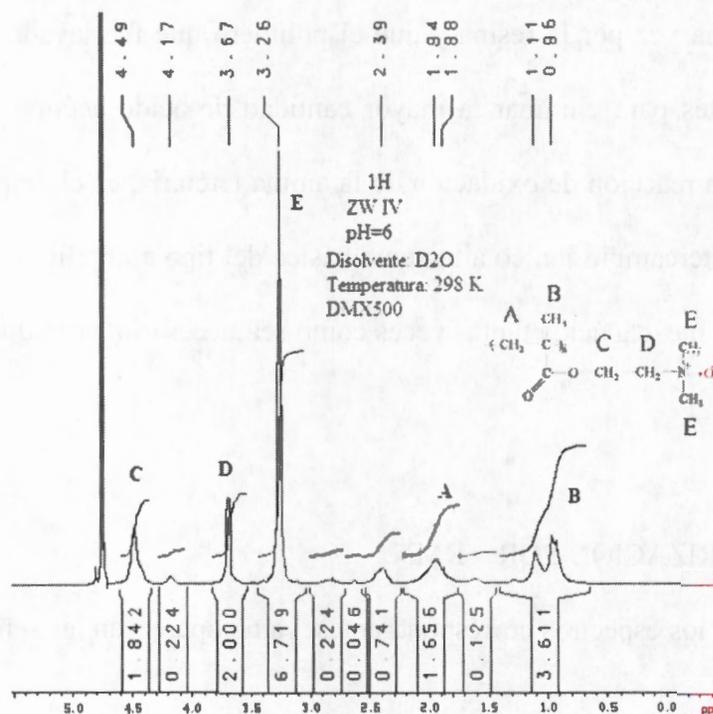


Fig. 3.26 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ZW IV

Tomando en cuenta que el ZW IV y el ZW II son polímeros obtenidos a partir del PDMAEMA del lote 1, y para poder realizar un mejor análisis, en la tabla 3.15 se enlistan las posiciones de las señales de los diferentes tipos de protones en el precursor del lote 1, ZW II (NaOH) y ZW IV (resina).

En dicha tabla se puede ver que en ZW IV, las señales de los protones de los metilos y metilenos unidos al nitrógeno sufren un desplazamiento con respecto a los del polímero precursor, de la misma magnitud que en ZW II. Para los protones del metilo y metileno del

grupo metacrilato, el efecto de la presencia del oxígeno en el grupo N-óxido es considerado como nulo, al igual que en ZW II. La señal de los protones del metileno unido al oxígeno del grupo éster, también sufre un ligero desplazamiento a campos bajos, dicho desplazamiento es de la misma magnitud que el observado en ZW II.

Tabla 3.15 Valor del desplazamiento químico en (ppm) de los protones del polímero Precursor, ZW II y ZW IV

Tipo de protón	Precursor	ZW II	ZW IV
*CH <sub>3</sub> -C-	1.158	1.119	1.111
	0.908	0.972	0.96
*CH <sub>3</sub> - acetato	-----	1.889	1.881
*CH <sub>2</sub> -C-	1.914	2.014	1.944
*CH <sub>3</sub> -N	2.229	3.272	3.264
*CH <sub>2</sub> -N	2.566	3.686	3.670
O-*CH <sub>2</sub>	4.246	4.496	4.490

La única diferencia entre los espectros es que la señal intensa, debida a los protones del metilo del acetato de sodio que aparece cerca de 1.8 ppm en los espectros de los polímeros ZW II y ZW III, también aparece en el espectro del polímero ZW IV pasado por resina y lo hace en 1.881 ppm, sólo que presenta menor intensidad, lo que nos indica que la mayor cantidad de ácido acético, fue retenida por la resina amberlite.

#### 3.2.3.4.2 <sup>13</sup>C RMN

Los motivos y la suposición que se hicieron en la sección anterior, son aplicados en este apartado, por lo cual sólo se presenta en la figura 3.27, el espectro de RMN <sup>13</sup>C del polímero zwitteriónico ZW IV.

De las señales que son de nuestro interés, una de ellas es la que corresponde al carbono del metilo del ión acetato y la otra es la del carbono del carbonilo del mismo ión. Al analizar el espectro de ZW IV, vemos que ninguna de ellas aparece, resultado que nos confirma que la sal acetato de sodio se encuentra en poca cantidad en este polímero zwitteriónico.

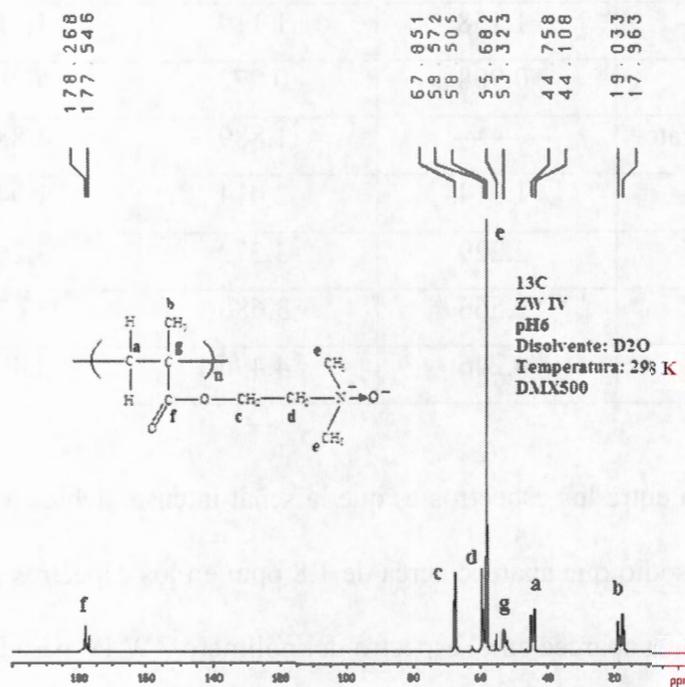


Fig 3.27 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ZW IV

También se agrupan los valores de la posición de las señales de los carbonos de los polímeros PDMAEMA, ZW II y ZW IV, para poder apreciar los desplazamientos generados por la presencia del oxígeno a quien está coordinado el nitrógeno de la amina terciaria. Los datos aparecen en la tabla 3.16

Tabla 3.16 Valor del desplazamiento químico en (ppm) de los carbonos del polímero

Precursor, ZW II y ZW IV

Tipo de carbón	Precursor	ZW II	ZW IV
*CH <sub>3</sub> -C-	16.440	17.871	17.863
	18.307	19.063	19.033
*CH <sub>3</sub> - acetato	-----	23.194	-----
*CH <sub>2</sub> -C-	44.856	44.776	44.758
-*C-	46.035	53.316	53.323
*CH <sub>3</sub> -N	53.970	58.503	58.505
O-*CH <sub>2</sub>	56.99	59.575	59.572
*CH <sub>2</sub> -N	62.700	67.815	67.851
*C=O éster	177.400	178.258	178.268
*C=O acetato	-----	181.273	-----

Como podemos ver, la señal del metilo y la del carbonilo correspondientes al ión acetato sólo aparece en el ZW II, lo que confirma que en este polímero queda una gran cantidad de acetato de sodio, aún después de su precipitación en acetona fría para su purificación. La posición de la señal de cada átomo de carbono de la cadena del polímero pasado por resina, es prácticamente la misma que el de las señales del polímero tratado con sosa.

### 3.2.3.5 CARACTERIZACIÓN POR TGA

Este estudio se realiza al grupo formado por todos los polímeros que fueron pasados por resina amberlite y por el polímero que fue lavado con agua demonizada. En la figura 3.28 se encuentra los termogramas correspondientes. Como puede verse, todos presentan el

mismo patrón de descomposición que los polímeros tratados con NaOH. También se puede apreciar que las etapas son continuas, ofreciendo la misma dificultad para señalar su inicio y su final, así mismo vemos que a la temperatura de 600°C queda un residuo.

Al aplicar el mismo criterio utilizado en el apartado 3.2.1.1.5 de este mismo capítulo, donde las etapas de descomposición de los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido junto con los resultados obtenidos por FTIR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  sobre la presencia del acetato de sodio, nos permite identificar las etapas correspondientes que se dan a continuación:

- 1ª. Etapa en el intervalo de 20°C a 100°C, es adjudicada a la pérdida de agua, teniendo como residuo al polímero N-óxido con acetato de sodio
- 2ª. Etapa en el intervalo de 100°C a 165°C, en ella se pierde la dimetilhidroxilamina, donde el residuo es el éster vinilmetacrilato con acetato de sodio
- 3ª y 4ª Etapas corresponden a la descomposición del éster vinilmetacrilato que inician en 165°C y termina en 450°C, de la cual queda el acetato de sodio como residuo
- 5ª. Etapa en el intervalo de 450°C a 600°C es identificada como la descomposición del acetato de sodio, la temperatura más alta es a la cual se corrieron los termogramas.

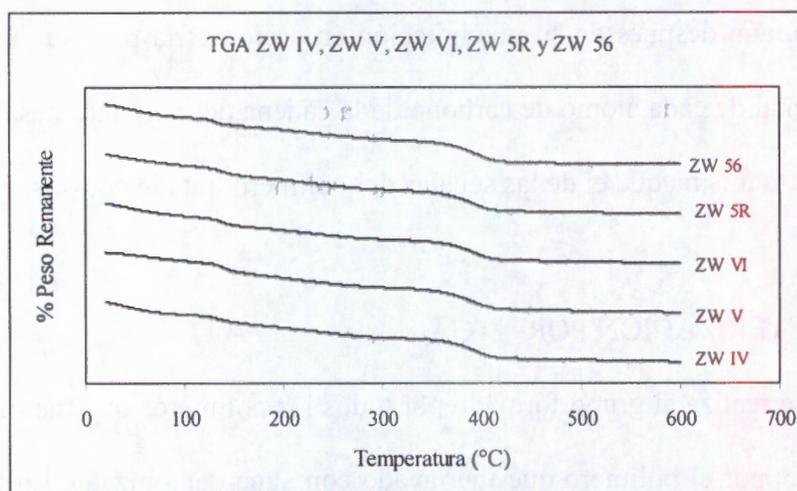


Fig. 3.28 Termogramas de los polímeros pasados por resina amberlite

Ahora, las respectivas etapas son señaladas en los espectros que aparecen en la figura 3.29, donde podemos ver que a la temperatura de 450°C queda un residuo que se asigna a la sal de acetato de sodio y corresponde al 11% de la muestra, mientras que el porcentaje residual de los polímeros tratados con NaOH a la misma temperatura, es del 14%.

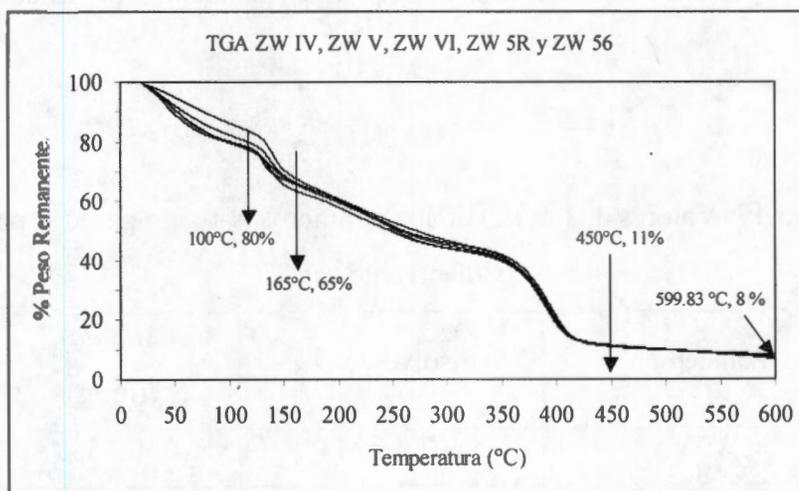


Fig 3.29 Termogramas de los polímeros sin mucho acetato de sodio

Este resultado nos da la información, de que es suficiente pasar una vez el polímero N-óxido por resina de intercambio altamente básica, para que alrededor del grupo  $N^+ \rightarrow O^-$  queden pocos iones acetato y iones sodio, dejando más expuesto al grupo funcional.

Otro dato por demás interesante es que a la temperatura de 600°C, todos los polímeros pasados por resina y lavado con agua, tienen un residuo del 8%, y que corresponde a un producto de la descomposición del acetato de sodio.

### 3.2.3.6 DETERMINACIÓN DE $(dn/dc)$

Al grupo de polímeros pasados a través de resina amberlite, se les determinó su variación en el índice de refracción  $(dn/dc)$ , donde se empleó el mismo número de concentraciones y como disolvente NaCl 0.1 M, en la tabla 3.17 se dan los valores obtenidos

Tabla 3.17 Valores de  $(dn/dc)$  de los polímeros N-óxido pasados por resina y disolvente usado

Polímero	disolvente	$(dn/dc)$ (ml/g)
ZW IV	NaCl 0.1 M	0.156
ZW V	NaCl 0.1 M	0.156
ZW VI	NaCl 0.1 M	0.156
ZW5R	NaCl 0.1 M	0.156
ZW 56	NaCl 0.1 M	0.156

Podemos observar que todos presentan el mismo valor, resultado que respalda el argumento de que la cantidad de acetato de sodio unidos al grupo  $N^+ \rightarrow O^-$  es la misma. Además, también nos indica que la presencia de los iones externos al polímero zwitteriónico generan el mismo el efecto de expansión en todos los polímeros pasados por resina.

### 3.2.3.7 DETERMINACIÓN DE Mw

La última caracterización que se le realizó a este grupo de polímeros, es la determinación de su peso molecular, los resultados se enlistan en la tabla 18, donde la primera columna indica el precursor del cual se obtuvo el polímero zwitteriónico correspondiente.

Tabla 18. Mw, RMS y  $A_2$  de los polímeros N-óxido pasados por resina y del lavado

Polímero Precursor	Mw (Dalton)	Polímero N-óxido	$(dn/dc)$	Mw (Dalton)	RMS (nm)	$A_2$ (mol ml/g)
Lote 1	$2.09 \times 10^5$	ZW II	0.156	$1.90 \times 10^5$	126	$1.87 \times 10^{-3}$
Lote 1	$2.09 \times 10^5$	ZW IV	0.156	$3.95 \times 10^4$	40	$3.33 \times 10^{-3}$
Lote 2	$2.38 \times 10^5$	ZW III	0.1015	$2.08 \times 10^5$	0.0	$5.98 \times 10^{-4}$
Lote 2	$2.38 \times 10^5$	ZW V	0.156	$1.16 \times 10^5$	0.0	$1.31 \times 10^{-3}$
Lote 2	$2.38 \times 10^5$	ZW VI	0.156	$1.06 \times 10^5$	0.0	$1.02 \times 10^{-3}$
Lote 2	$2.38 \times 10^5$	ZW 5R	0.156	$1.20 \times 10^5$	144.2	$6.46 \times 10^{-4}$
Lote 2	$2.38 \times 10^5$	ZW 56	0.156	$1.67 \times 10^5$	0.0	$1.18 \times 10^{-3}$

Comparando el Mw del precursor Lote 1 y Lote 2 con el del polímero N-óxido correspondiente ZW II y ZW III, se puede observar que es menor el del segundo que el del precursor, debido a la degradación que sufre el polímero en la reacción de oxidación. El Mw de los polímeros pasados a través de la resina de intercambio iónico es menor que el del precursor y del tratado con NaOH, debido a que la cadena polimérica se degrada al pasar por la columna, resultado que está de acuerdo con los obtenidos por Galin.<sup>26</sup>

De igual manera, cuando se realizan muchos lavados al polímero con ácido acético y pH=4, el peso molecular también disminuye, consecuencia de su manipulación en la extracción y en cada destilación a presión reducida para eliminar el azeótropo formado.

Se considera que existe fragmentación de la cadena del polímero, pero se degrada en menor proporción que el pasado por resina.

El resultado interesante de esta parte del estudio, es que el polímero N-óxido con una pequeña cantidad de acetato de sodio, se comporta como si estuviera solo o libre, manifestando las propiedades de una base de Lewis y de un ligando. Requerimiento necesario para que este material se una a los iones metálicos y formen compuestos de coordinación.

Con base en el resultado de que el polímero ZW5R es el que presentó el menor número de acetatos de sodio unido al grupo N-óxido, se usará para realizar la siguiente etapa de la investigación, la cual consiste en adicionarle la sal de acetato de sodio al polímero, para comprobar que existe una interacción tipo electrostática, entre el grupo N-óxido y los iones de la sal en cuestión.

#### 3.2.4 CUARTO SUB-BLOQUE. ADICIÓN DE ACETATO DE SODIO A ZW 5R

Para cumplir el objetivo, se utiliza el ZW 5R al cual se le adiciona el acetato de sodio que es una sal iónica muy soluble en agua.

Los procesos que se siguieron en la adición del acetato de sodio son los siguientes:

- a) Adición por medio de diálisis
- b) Adición directa

### 3.2.4.1 ADICIÓN POR DIALISIS

Siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.2.3.4.1, se obtuvo el polímero ZW5RDIP

### 3.2.4.2 ADICIÓN DIRECTA

El polímero ZW5R10NA se obtuvo al seguir el proceso dado en el apartado 2.2.3.4.2.

Los resultados obtenidos de ambos polímeros son agrupados para su análisis.

### 3.2.4.3 CARACTERIZACIÓN POR FTIR

En la figura 3.30 se muestran el espectro FTIR del polímero ZW5R y el de los dos polímeros con exceso de acetato de sodio ZW5RDIP y ZW5R10NA, con el objeto de comparar la intensidad de las señales de la sal externa.

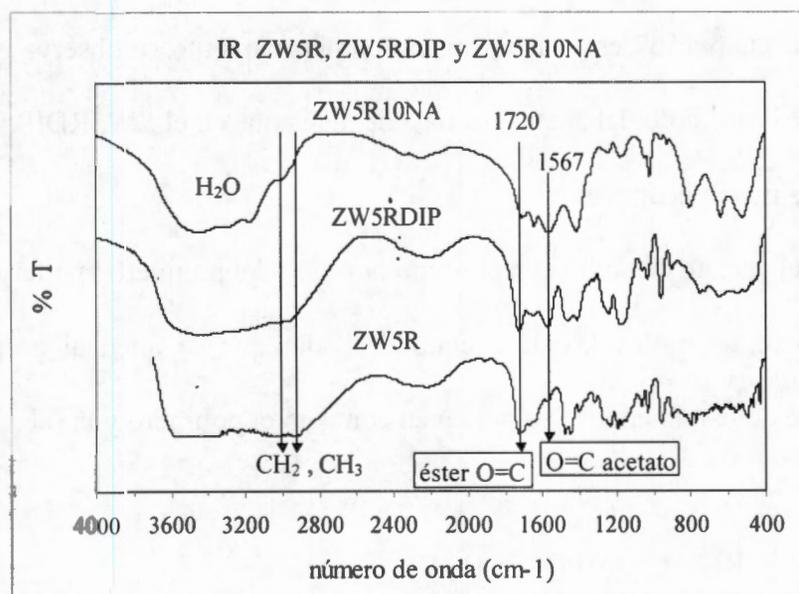


Fig. 3.30 Espectros IR de ZW 5R, ZW5RDIP y ZW5R10NA

Como se mencionó anteriormente al unirse los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  al grupo N-óxido del polímero zwitteriónico mediante atracciones electrostáticas, se convierte el polianfolito en un polielectrolito, dando por resultado un compuesto sólido no volátil, químicamente estable e higroscópico y soluble en agua.

Comparando los espectros de FTIR, la presencia de la banda ancha en el intervalo de 3400 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  confirma la suposición hecha en el párrafo anterior. En los tres casos la presencia de agua de hidratación no enmascara completamente a las bandas de vibración stretching de los metilos y metilenos, las cuales se alcanzan a distinguir.

En el espectro de ZW5R10NA, la señal del carbonilo del acetato en 1567  $\text{cm}^{-1}$  es de mayor intensidad que la del carbonilo del éster 1720  $\text{cm}^{-1}$ , esto sucede debido a que es un gran número de acetatos de sodio están unidos a los grupos N-óxido.

Para el ZW5RDIP la señal del carbonilo del éster es de mayor intensidad que la banda del carbonilo del acetato 1567  $\text{cm}^{-1}$ . Este mismo comportamiento se observa en el ZW5R sólo que la señal del carbonilo del acetato es más pequeña que en el ZW5RDIP.

Estos resultados nos indican:

- a) se une el acetato de sodio con el grupo N-óxido del polímero zwitteriónico
- b) el número de moléculas de acetato de sodio que se unen al grupo N-óxido depende de la manera que se ponen en contacto el polímero y la sal.

#### 3.2.4.4 CARACTERIZACIÓN POR TGA

Se utiliza esta técnica para confirmar la existencia del acetato de sodio en el polímero zwitteriónico. Para lo cual se consideran los resultados de las secciones de TGA del acetato de sodio seco (figura 3.23), de los polímeros neutralizados con sosa (figura 3.20) y los de

los polímeros pasados por resina (figura 3.29). Estos resultados los comparamos con los obtenidos en los termogramas de los polímeros ZW5RDIP y ZW5R10NA que se muestran en la figura 3.31.

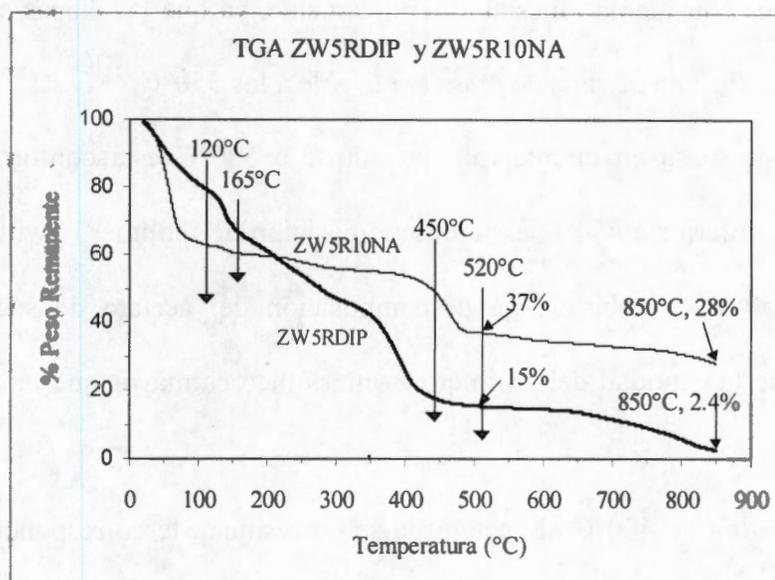


Fig. 3.31 Termograma de los polímeros a los que se les adicionó acetato de sodio

Recordamos que en los termogramas de las figuras 3.20 y 3.29, en ambos casos la pérdida de masa es continua. La degradación de los polímeros zwitteriónicos se lleva a cabo hasta la temperatura de 450°C, la asignación de las etapas se basó en el trabajo de Sato et al.<sup>31</sup>. También considerando que a la temperatura de 450°C queda el acetato de sodio, en los termogramas de los polímeros pasados por resina el residuo es de 11%, mientras que en los polímeros tratados con NaOH es de 14%.

Si en el termograma de ZW5RDIP y de ZW5R10NA ubicamos la temperatura de 450°C, encontramos que el residuo es aproximadamente del 20% para el primero y del 40%, para el segundo.

Analizando por separado los termogramas, vemos que en el del ZW5RDIP se puede apreciar que:

- la cantidad de agua que absorbe corresponde a un 22% del peso total de la muestra
- el material es considerado inestable térmicamente, ya que las etapas son continuas, hasta que exhibe una pérdida de masa apreciable a los 350°C,
- la pérdida de masa en el intervalo de 400°C a 520°C está conformada por dos procesos: el inferior a 450°C es la descomposición del polímero zwitteriónico, y el mayor a 450°C es debido a la descomposición del acetato de sodio. Podemos observar que la cantidad del polímero zwitteriónico es mayor que la del acetato de sodio
- a la temperatura de 450°C al acetato de sodio residual, le corresponde un 17% del peso total de la muestra
- el residuo a 520°C corresponde a un 15% que corresponde al óxido de sodio
- el residuo a la temperatura de 850°C, que presumiblemente es sodio metálico le corresponde un 2.4% del peso original de la muestra.

Del termograma correspondiente al ZW5R10NA se hacen las siguientes asignaciones:

- en el intervalo de T ambiente a 120°C se pierde agua y corresponde a un 37% del peso total de la muestra, lo que confirma que a mayor cantidad de acetato de sodio en el polímero, el compuesto formado por polímero-sal es más higroscópico
- la descomposición del polímero zwitteriónico es casi imperceptible, ya que en el intervalo de 120°C a 450°C el porcentaje de la pérdida de materia es de 16% .
- a la temperatura de 450°C al acetato de sodio residual, le corresponde un 47% del peso inicial de la muestra

- en el termograma se observa una pérdida de masa que inicia en 400°C y termina en 500°C, esta pérdida es considerable si la comparamos con la del polímero N-óxido, y es adjudicada a la descomposición del acetato de sodio, donde el residuo que corresponde al  $\text{Na}_2\text{O}$  es de 37%.
- la pérdida de masa en el intervalo de 400°C a 520°C, está conformada por dos procesos, el de la izquierda de los 450°C, es la descomposición del polímero zwitteriónico y el de la derecha es debido a la descomposición del acetato de sodio
- El residuo final a la temperatura de 850°C, presumiblemente es sodio metálico y le corresponde un 28% del peso original de la muestra.

Los porcentajes nos indican que se unen más moléculas de acetato de sodio al grupo funcional N-óxido del polímero ZW5R10NA que en el del polímero ZW5RDIP, este fenómeno se ve reflejado en el aspecto físico, el primero es un sólido blanco poroso, mientras que el segundo es un sólido amarillento en forma de película. En ambos polímeros la fuerza de unión entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OAc}^-$  y el grupo N-óxido es de la misma magnitud, ya que la descomposición del acetato de sodio en todos los casos empieza en 450°C, hecho que se presentó también en los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido tratados con NaOH.

#### 3.2.4.5 ANÁLISIS ELEMENTAL

Como se utilizó el ZW5R como materia prima para obtener estos polímeros, sus porcentajes experimentales considerando el agua adsorbida pasan a ser los teóricos o de referencia, y los experimentales de ZW5RDIP y ZW5R10NA son el promedio de dos corridas hechas.

Tabla 3.19 Análisis elemental de los polímeros ZW5R, ZW5RDIP y ZW5R10NA

Polímero	%C		%H		%N		%O	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
ZW 5R	43.39	---	9.57	---	7.39	---	39.65	---
ZW5RDIP	43.39	40.59	9.57	9.25	7.39	6.71	39.65	43.45
ZW 5R10NA	43.39	21.01	9.57	7.00	7.39	1.22	39.65	70.77

\*El porcentaje de oxígeno fue calculado por diferencia

Como podemos ver en la tabla 3.19, los porcentajes experimentales del ZW5RDIP están cercanos a los de la referencia, mientras que los del ZW5R10NA para el carbono y nitrógeno están bajos, mientras que los del oxígeno están altos.

Se hace la corrección en el % de C, H, N y O, considerando la pérdida de agua, del polímero N-óxido y del acetato de sodio, entonces los resultados ahora son los teóricos

Tabla 3.20 Análisis elemental de los polímeros ZW5RDIP y ZW5R10NA con agua

PDMAEMANO	%C		%H		%N		%O	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
ZW5RDIP	38.83	40.59	8.35	9.25	4.93	6.71	43.12	43.45
ZW 5R10NA	22.64	21.01	7.22	7.00	1.29	1.22	55.67	70.77

\*El porcentaje de oxígeno fue calculado por diferencia

Con los porcentajes de pérdida de agua, polímero y acetato de sodio tomados del TGA, se encuentra que para el polímero ZW5RDIP, la relación molar le corresponde la siguiente fórmula:



Para el polímero ZW5R10NA con las mismas correcciones obtenemos la siguiente fórmula:



### 3.2.4.6 DETERMINACIÓN DE $(dn/dc)$ y $M_w$

Las concentraciones de las soluciones en la determinación del  $dn/dc$  para ZW 5RDIP y ZW5R10NA son parecidas en ambos polielectrolitos, pero debemos considerar que la cantidad de polímero es diferente, ya que la cantidad de acetato de sodio también lo es.

El  $M_w$  del ZW5RDIP no se determinó debido a que no se contaba con la cantidad suficiente de muestra para poder preparar las soluciones necesarias.

En la tabla 3.21, se agrupan los resultados del polímero precursor, del polímero pasado por resina de intercambio iónico y de ZW5R10NA, con el objetivo de apreciar las variaciones generadas por la presencia del acetato de sodio.

Tabla 3.21 Valores de  $(dn/dc)$  y  $M_w$  de PDMAEMA, ZW5R, ZW5RDIP y ZW5R10NA

Polímero	Disolvente	$dn/dc$	$M_w$ (Dalton)	RMS (nm)	$A_2$ (mol ml/g)
PDMAEMA	Cloroformo	-0.0526	$2.38 \times 10^5$	36.2	$3.04 \times 10^{-4}$
ZW 5R	NaCl 0.1 M	0.156	$1.20 \times 10^5$	144.2	$6.46 \times 10^{-4}$
ZW5RDIP	NaCl 0.1 M	0.164	-----	-----	-----
ZW5R10NA	NaCl 0.1 M	0.150	$1.08 \times 10^4$	35.4	$6.25 \times 10^{-4}$

Es importante considerar que, en el proceso de diálisis la unión de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  con el grupo N-óxido del polímero zwitteriónico, se ve favorecida por su

difusión a través de la membrana, y que durante el proceso la agitación fue suave para evitar que se rompiera la bolsa de diálisis. Por lo tanto, la cantidad de iones que estaba en contacto con el polímero es poca, lo que garantiza que la unión entre el dipolo del N-óxido y los iones es estable. Entonces, en el compuesto formado, el polímero es en mayor proporción que la del acetato de sodio. Por este motivo esperábamos que el  $M_w$  correspondiente al ZW5RDIP fuera ligeramente menor al del ZW5R pero del orden de  $10^5$ .

En el caso de ZW5R10NA, la cantidad del acetato de sodio alrededor del grupo N-óxido es mucho mayor que la que existe en cualquier polímero N-óxido tratado con NaOH.

Los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  más externos en ZW10NA, en la presencia de agua desionizada se disocian y pasan a formar parte de la solución, aumentando la fuerza iónica de ésta, quedando aun muchos iones  $\text{Na}^+$  y  $^- \text{OOCCH}_3$  unidos al grupo  $\text{N}^+\text{O}^-$  del polímero, por lo que el polímero desarrolla un comportamiento anti-polielectrolito, y por consiguiente se favorece la extensión de su cadena, provocando que la difracción del rayo laser del dispersor de luz Waytt sea hecha por el polímero.

Tanto el peso molecular y el radio de giro del ZW5R10NA son bajos, comparados con los del polímero precursor y el polímero pasado por resina.



### 3.3.2 CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Para realizar el estudio por FTIR de estos polímeros, se hicieron pastillas de cada uno de ellos con KBr seco grado espectroscópico.

En la figura 3.32 se muestra el espectro FTIR del polímero precursor del lote 3 (PDMAEMA), del bromuro de poli(N,N-dimetiletilamonioetilmetacrilato) (PDMEAEMA)Br que se le rotuló como N-EtBr y del bromuro de poli(trimetilamonioetilmetacrilato) (PTMAEMA)Br que se llamó N-MeBr. En los espectros de los polímeros cuaternizados aparece una banda intensa en  $3430\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el del precursor no aparece. Es adjudicada a la presencia de agua, el ancho de esta señal no enmascara a las de los metilos y metilenos, indicando que estos polímeros iónicos son poco higroscópicos, información que se verificará con el estudio de TGA. Se considera que la señal en  $3430\text{ cm}^{-1}$ , también es generada por una vibración stretching  $\text{C-N}^+$ , indicando que el nitrógeno no tiene su par de electrones libres. En el intervalo de  $2900$  a  $2700\text{ cm}^{-1}$  aparecen las señales de los diferentes tipos de enlace C-H alifático, del metileno y metilos con diferente ambiente químico. Se considera que la banda en  $2770\text{ cm}^{-1}$  es generada por la vibración stretching del enlace N-CH<sub>3</sub>. Los tres espectros tienen la banda en  $1720\text{ cm}^{-1}$  del grupo carbonilo del éster, lo que manifiesta que el éster no se hidroliza bajo las condiciones de síntesis. La vibración en el enlace sencillo O-C entre el oxígeno del grupo éster y el carbono del etileno, presenta una banda en  $1176\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma la existencia del éster. La banda en  $1456\text{ cm}^{-1}$  se considera que es debida a la vibración fuera del plano del enlace C-H saturado. En el espectro de cada sal cuaternaria de amonio, aparece una banda en  $1622\text{ cm}^{-1}$ , que es adjudicada a la vibración bending del enlace  $\text{C-N}^+$

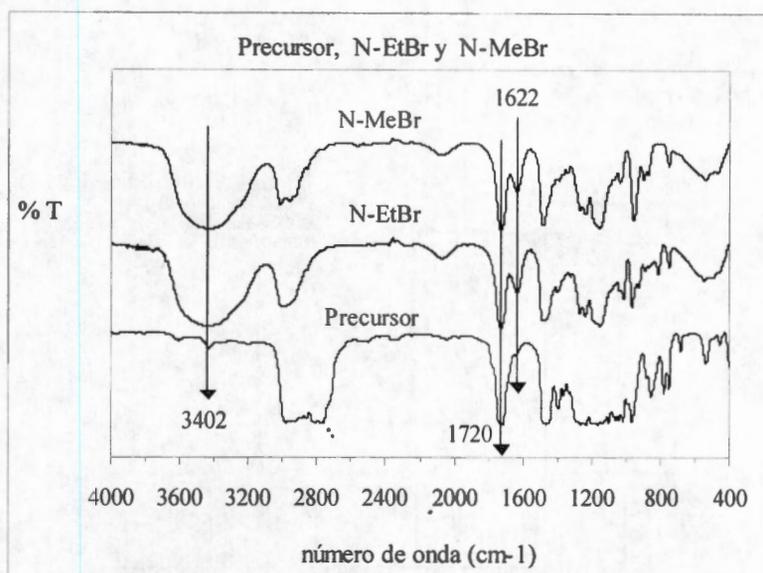


Figura 3.32 Espectros FTIR del precursor lote 3, N-EtBr y N-MeBr

### 3.3.3 CARACTERIZACIÓN POR RMN

#### 3.3.3.1 $^1\text{H}$ RMN

Prácticamente los dos polímeros catiónicos presentan los mismos grupos funcionales, la diferencia entre ellos, es que el N-EtBr tiene un grupo etilo unido al nitrógeno que adquiere una carga positiva, por lo que en su espectro presentará señales debidas al metileno y al metilo, ya que estos protones no son equivalentes a los otros metilenos y metilos presentes en la cadena polimérica. Mientras que el N-MeBr sólo presenta un metilo unido al nitrógeno positivo, estos protones tienen el mismo ambiente químico que el de los otros metilos unidos al nitrógeno existentes en el polímero, y como son equivalentes no generan alguna señal adicional en el espectro correspondiente. En la figura 3.33 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del polímero N-EtBr y del N-MeBr.

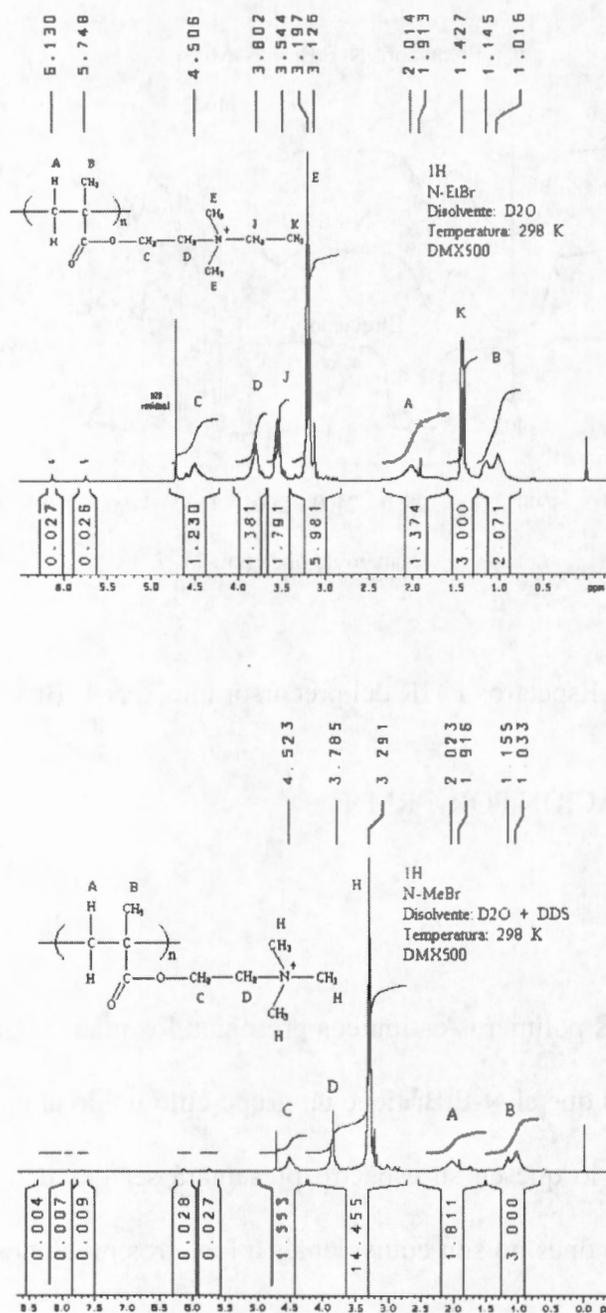


Fig. 3.33 Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de N-EtBr y N-MeBr

Como podemos ver en el espectro de N-EtBr aparece la señal en 3.544 ppm debida al metileno del etilo, también aparece una señal en 1.427 ppm correspondiente al metilo del etilo, siendo estas las señales adicionales que anteriormente se habían mencionado.

3.3.3.2  $^{13}\text{C}$  RMN

En la figura 3.34 aparece el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de N-EtBr y N-MeBr respectivamente, donde se encuentran las señales de los grupos alquilo adicionales.

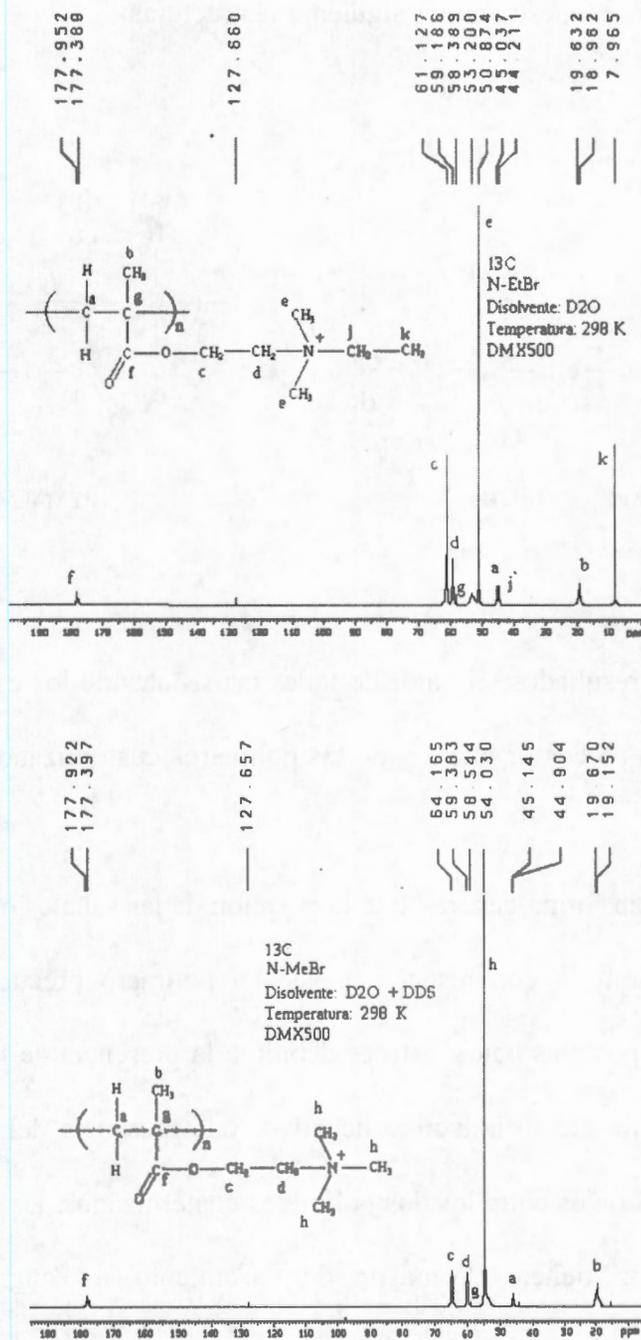
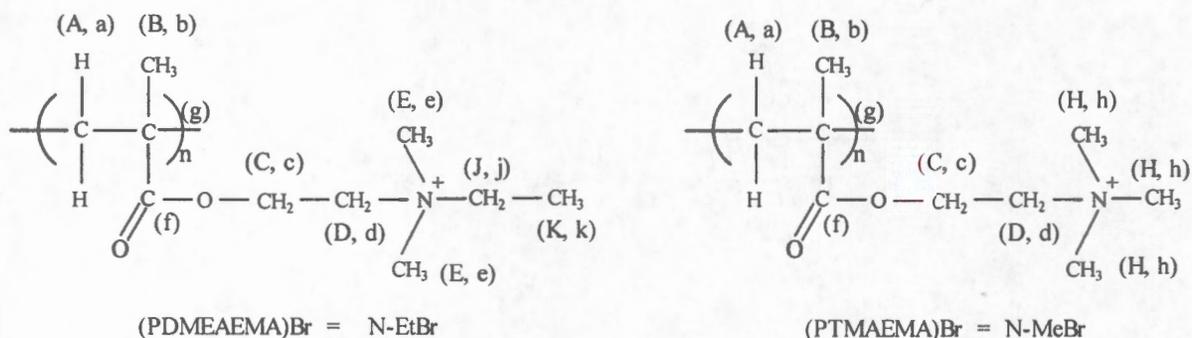


Fig. 3.34 Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de N-EtBr y N-MeBr

Para tener mayor facilidad en la asignación de las señales, a cada átomo de hidrógeno y de carbono de la estructura del polímero bromuro de poli(trialquilamonioalquilmetacrilato) correspondiente, se etiqueta con una letra mayúscula los protones y con una letra minúscula los carbonos, tal como se muestra en las siguientes estructuras:



Para el análisis de resultados, el valor de todas las señales de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del polímero precursor lote 3 y de los polímeros cuaternizados, se dan en la tabla 3.22.

Se puede observar en forma general, que la posición de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los polímeros catiónicos con respecto a las del polímero precursor han sufrido un desplazamiento a campos más bajos, esto es debido a la presencia de la carga positiva del nitrógeno que genera un efecto inductivo negativo, y la presencia del contraión bromuro. Ahora comparando los datos entre los dos polímeros cuaternizados, las señales de todos los protones del N-MeBr tienen el mayor desplazamiento a campos bajos que las correspondientes al N-EtBr. Sobre todo los protones que están soportados en un carbono que está unido directamente al nitrógeno con carga positiva.

Tabla 3.22 Desplazamiento químico de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los polímeros cuaternizados en (ppm)

GPO FUNCIONAL	Precursor lote 3		N-EtBr		N-MeBr	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
C*H <sub>3</sub> -C- (B, b)	0.900 y 1.051	16.444 y 18.307	1.016 y 1.145	18.962	1.033 y 1.155	19.152
C*H <sub>2</sub> -C- (A, a)	1.942 y 1.907	44.856	1.913 y 2.014	45.037	1.916 y 2.023	45.145
-C* (g)	-----	53.977	-----	58.389	-----	58.544
*C=O (f)	-----	177.437	-----	177.952	-----	177.922
O-CH <sub>2</sub> C*H <sub>2</sub> N (D, d)	2.559	56.995	3.802	59.186	3.785	59.383
O-C*H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N (C, c)	4.051	62.793	4.506	61.127	4.523	64.165
C*H <sub>3</sub> NC*H <sub>3</sub> (E, e)	2.276	46.035	3.197	50.874	-----	-----
N-(C*H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H, h)	-----	-----	-----	-----	3.291	54.030
N-C*H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (J, j)	-----	-----	3.544	44.211	-----	-----
N-CH <sub>2</sub> C*H <sub>3</sub> (K, k)	-----	-----	1.427	7.965	-----	-----

La mayor variación en las posiciones de las señales, corresponde a los protones de los metilenos unidos al nitrógeno, y es del orden aproximado de 1 ppm con respecto al precursor, ya que sufren directamente la desprotección de una carga formal positiva y la que genera el oxígeno del grupo éster por electronegatividad, suponemos que también sufren la desprotección por la atracción a distancia con el ión bromuro.

Los protones de los metilos unidos directamente al nitrógeno cuaternario sufren el mismo margen de desplazamiento que los del metileno, sólo que ahora no resienten la presencia del oxígeno, pero si la del ión bromuro. Se propone que este desplazamiento sea debido a que el ión bromuro se encuentra más cerca de ellos de acuerdo a su conformación en el espacio, con la posible formación de un enlace tipo puente de hidrógeno. En el N-EtBr esta presente la señal del metileno y la del metilo que corresponden al grupo etilo, estas señales aparecen a campos más altos que los descritos anteriormente, debido a que es un grupo alquilo de mayor tamaño y por lo tanto el ión bromuro esta más alejado de la carga positiva del nitrógeno, teniendo como consecuencia que el efecto desprotector del mismo sobre los protones sea menor.

En la tabla 3.23 se muestran valores de las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del polímero precursor lote 3, del polímero N-óxido ZW III, N-EtBr y N-MeBr, a fin de comparar el efecto que genera el oxígeno del N-óxido con respecto al grupo alquilo unido al nitrógeno. ya que en ambos compuestos el nitrógeno tiene carga positiva.

Como podemos ver, el desplazamiento químico de protones y carbonos en el polímero N-óxido ZW III y en el polímero cuaternizado, en algunos casos son de magnitud semejante, pero en otros son diferentes debido a que el oxígeno desprotege más a los núcleos en estudio, que el efecto inductivo negativo que ejerce el nitrógeno del nitrógeno cargado positivamente.

Los resultados del N-EtBr, están de acuerdo con los reportados por X. Chiai et al. que sintetizaron copolímeros de poli(acrilonitrilo) con los derivados de halogenuro de poli(N,N-dimetilalquilamonioetilmetacrilato), especialmente, en el caso cuando el grupo alquil es un etilo.<sup>49</sup>

Tabla 3.23 De desplazamiento químico de los protones y carbonos de los polímeros

	Precursor		N-óxido		N-EtBr		N-MeBr	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
C*H <sub>3</sub> -C- (B, b)	0.900 y 1.051	16.444 y 18.307	0.949 y 1.095	17.765 y 18.957	1.016 y 1.145	18.962	1.033 y 1.155	19.152
C*H <sub>2</sub> -C- (A, a)	1.942 y 1.907	44.856	1.871 y 1.927	44.668	1.913 y 2.014	45.037	1.916 y 2.023	45.145
-C* (g)	-----	53.977	-----	53.235	-----	58.389	-----	58.544
*C=O (f)	-----	177.437	-----	178.179	-----	177.952	-----	177.922
O-CH <sub>2</sub> C*H <sub>2</sub> N (D, d)	2.559	56.995	3.668	59.481	3.802	59.186	3.785	59.383
O-C*H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N (C, c)	4.051	62.793	4.477	67.733	4.506	61.127	4.523	64.165
C*H <sub>3</sub> NC*H <sub>3</sub> (E, e)	2.276	46.035	3.253	58.393	3.197	50.874	-----	-----
N-(C*H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H, h)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	3.291	54.030
N-C*H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (J, j)	-----	-----	-----	-----	3.544	44.211	-----	-----
N-CH <sub>2</sub> C*H <sub>3</sub> (K, k)	-----	-----	-----	-----	1.427	7.965	-----	-----

### 3.3.4 CARACTERIZACIÓN POR TGA

El estudio de la degradación térmica del polímero N-EtBr y del N-MeBr, se muestra en la figura 3.35, donde se observa que cada termograma presenta tres etapas de pérdida de materia.

La primer etapa se desprendió agua en el intervalo de temperatura ambiente a 210°C. Para el N-EtBr le corresponde el 15% y para el N-MeBr el 13% del peso original de la

muestra, por lo que podemos decir que estos materiales son poco higroscópicos. Resultado que confirma la suposición hecha en FTIR. Entonces el porcentaje real que le corresponde a cada polímero catiónico es de 85% y 87% respectivamente.

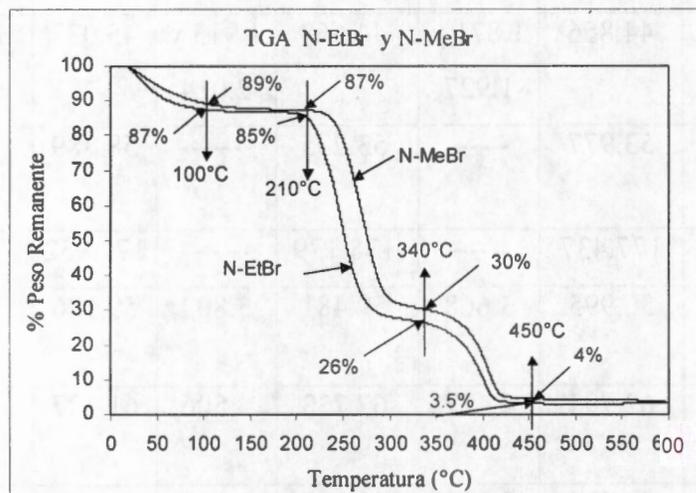
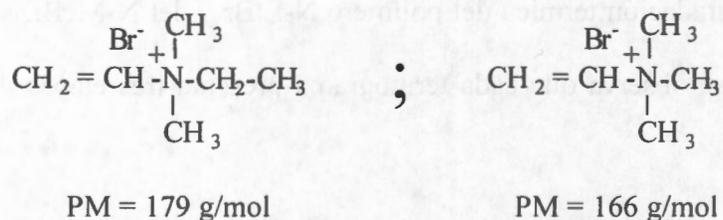
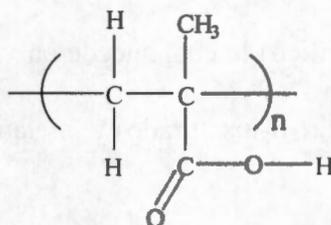


Fig. 3.35 TGA del N-EtBr y N-MeBr

La segunda etapa inicia en 210°C y termina en 340°C, corresponde a la degradación del polímero, para el N-EtBr el compuesto que se desprende es el bromuro de etildimetilvinilamonio, mientras que para el N-MeBr es el bromuro de trimetilvinilamonio, las estructuras son las siguientes:



quedando en ambas reacciones como residuo el poli(ácido metacrílico):



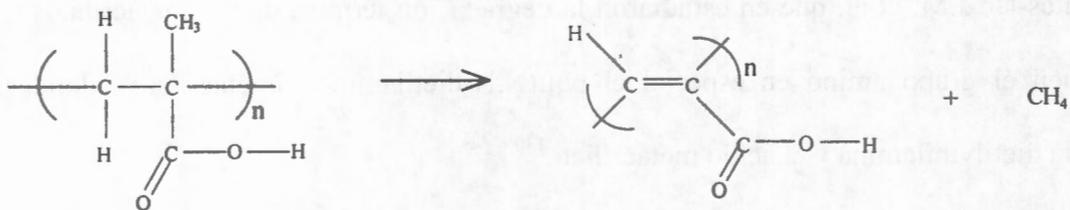
La propuesta de la degradación del polímero está de acuerdo con lo reportado por Cervantes-Uc J.M. et al. que en estudiaron la degradación térmica de polimetacrilatos que contienen el grupo amino en especial el poli(N,N-dietilaminoetilmetacrilato), donde se forma la dietilvinilamina y el ácido metacrílico.<sup>130</sup>

Se calculó el porcentaje del halogenuro de alquilvinilamonio y del poli(ácido metacrílico) para cada polímero, los resultados se muestran en la tabla 3.24 y en ella se dan los porcentajes que aparecen en el termograma correspondiente, entre ellos son semejantes.

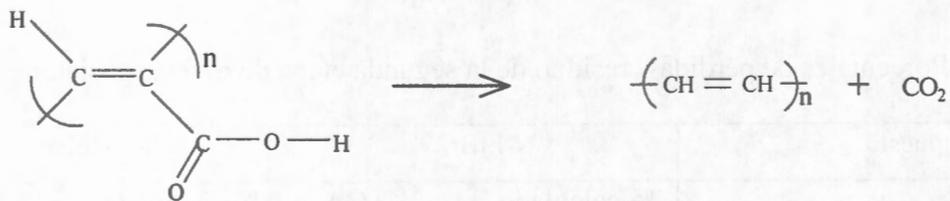
Tabla 3.24 Porcentajes de pérdida y residuo de la segunda etapa de descomposición

Compuesto	N-EtBr		N-MeBr	
	% calculado	% TGA	% calculado	% TGA
Bromuro de Etildimetilvinillamonio (Pérdida)	57.22	59.00	-----	-----
Bromuro de trimetilvinilamonio Pérdida	-----	-----	57.30	57.00
Poli(ácido metacrílico) (Residuo)	27.48	26.00	29.70	30.00

La tercer etapa del termograma de los polímeros catiónicos, se adjudicó a la descomposición del poli(ácido metacrílico) la cual sucede en varias reacciones. La primera consiste en la formación de poli(ácido  $\alpha$ - $\beta$ -insaturado) y metano, tal como se muestra en la siguiente reacción:



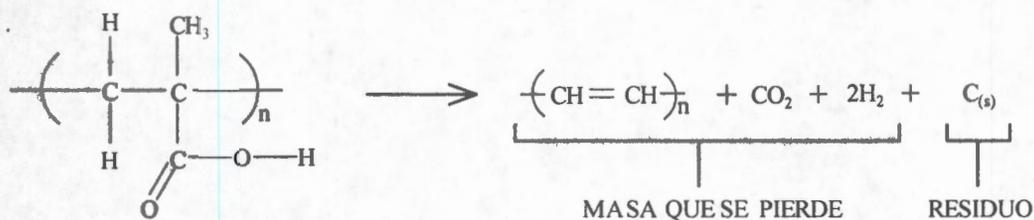
Pero el ácido  $\alpha$ - $\beta$  insaturado tan pronto se forma, se descompone como se muestra en el esquema inmediato:



Mientras que el metano se descompone según la siguiente reacción:



Por lo tanto la reacción general de la descomposición del poli(ácido metacrílico) es:



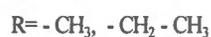
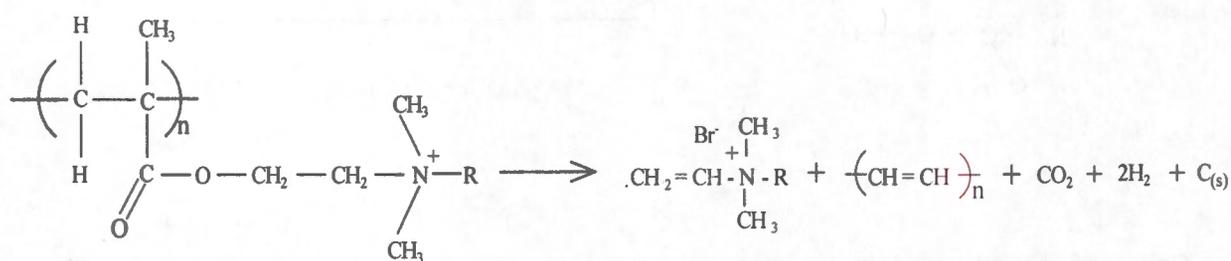
Como es una sola pérdida de masa, se suman los porcentajes de poli(acetileno), dióxido de carbono e hidrógeno molecular para obtener el total de ésta, además se obtiene el porcentaje del residuo, los datos aparecen en tabla 3.25 junto con el obtenido por TGA.

Tabla 3.25 Porcentajes teóricos y de TGA de la masa perdida y la residual

Compuesto	N-EtBr		N-MeBr	
	% Calculado	% TGA	% Calculado	% TGA
CO <sub>2</sub>	14.06	---	15.20	---
(-CH=CH-) <sub>n</sub>	8.30	---	9.98	---
H <sub>2</sub>	1.28	---	1.38	---
Total (pérdida en una sola etapa)	23.64	22.50	25.56	26.00
C <sub>(s)</sub> residual	3.83	3.50	4.14	4.00

Estos resultados nos indican que la tercera etapa de descomposición del polímero cuaternizado, está formada por tres reacciones propuestas anteriormente.

Con base en estos resultados, podemos plantear que la reacción total de la degradación térmica del polímero N-EtBr y del N-MeBr, se representa por la siguiente reacción:



Al hacer la corrección por agua y considerando la presencia del bromuro, podemos proponer que el polímero N-EtBr tiene la siguiente fórmula general:

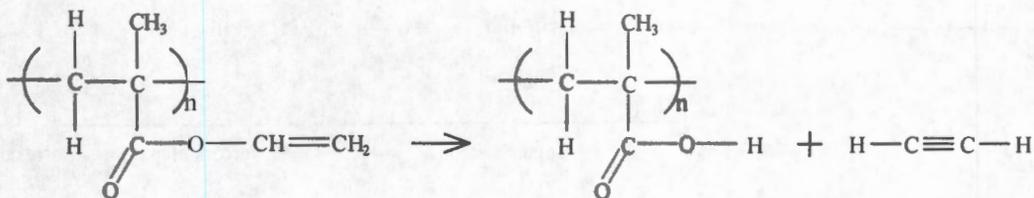
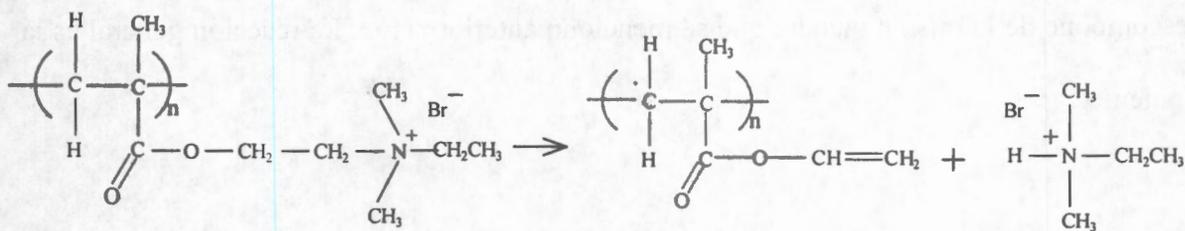


mientras que el polímero N-MeBr tiene la siguiente fórmula general:



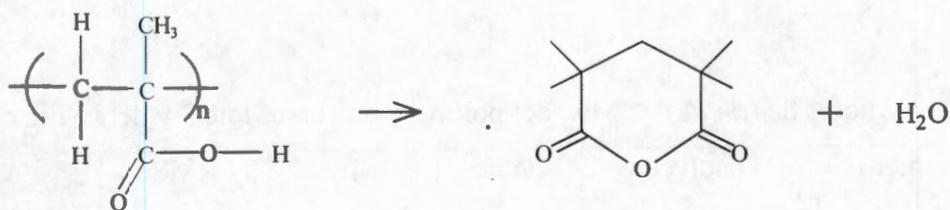
La cantidad de agua que adsorben los polímeros cuaternizados es menor que la de los polímeros N-óxido, hecho que respalda los resultados obtenidos por FTIR.

Otro mecanismo de degradación térmica fue reportado por Cardoso J. et al. cuando estudiaron las poli(sulfobetinas), que incluye una eliminación de Hoffman de la amina cuaternaria y la formación de un anhídrido cíclico.<sup>131</sup> Las reacciones acopladas al bromuro de poli(N,N-dimetiletilamonioetilmetacrilato) son las siguientes:



El porcentaje de la pérdida del bromuro de etildimetilamonio es de 49.21% y al considerar que el poli(metracrilato) de vinilo se descompone simultáneamente, se genera el acetileno en un 8.31%, la suma de ambos porcentajes es 57.52% es muy cercano al 59% que muestra el termograma correspondiente, por lo tanto la primer etapa de descomposición por este mecanismo se desprenden dos compuestos.

Dos unidades repetitivas adyacentes sufren una reacción de condensación formando el anhídrido cíclico de acuerdo a la siguiente reacción:





El peso molecular del N-EtBr, es mayor que el del polímero precursor, se adjudica a la presencia del radical etilo unido por enlace covalente y del ión bromuro unido por fuerzas electrostáticas. Los resultados anteriores, nos indican que el polímero N-EtBr tiene el peso molecular y el radio cuadrático medio RMS menor que los polímeros tipo N-óxido tratados con NaOH y los pasados por resina.

Podemos suponer que el polímero cuaternizado tiende a aglomerarse, debido al medio en el cual se hizo la determinación del  $dn/dc$ , donde la carga formal del nitrógeno y del ión bromuro genera atracciones tipo iónicas, favoreciendo la formación de la madeja.

## CAPITULO 4

### *APLICACIONES*

La propiedad de solubilidad de los polímeros iónicos en agua, nos da la facilidad de hacer y manipular soluciones para aplicarlas en el tratamiento de aguas residuales y en la formación de compuestos de coordinación con metales pesados.

El estudio se dividió en dos partes:

4.1.- Estudio de floculación a través de la disminución del porcentaje de turbidez.

Estudio de la viscosidad reducida, del tamaño de partícula, del potencial zeta y de la densidad de carga superficial. se pueden establecer si los polímeros floculan, cómo lo hacen y porqué lo hacen, en la limpieza de aguas residuales.

4.2.- estudio de la formación de compuestos de coordinación entre el polímero N-óxido con algunos iones metálicos de los elementos de transición tóxicos al ser humano, y entre un polímero precursor con el Zn (II).

#### 4.1 FLOCULACIÓN CON POLÍMERO N-ÓXIDO Y POLÍMERO SAL CUATERNARIA DE AMONIO

En este estudio se siguió la metodología descrita en los apartados 2.4.1.1 y 2.4.1.2. El agua residual empleada se obtuvo del cárcamo de la UAM-I.

. Se hicieron mediciones de la turbidez antes y después de adicionar el polímero al agua residual.

Se calculó el % turbidez removida, y el valor numérico se utiliza como parámetro para cuantificar la eficiencia de los polímeros en el proceso de floculación.

#### 4.1.1 PORCENTAJE DE TURBIDEZ REMOVIDA POR POLÍMEROS IÓNICOS

Se usó la técnica de prueba de jarras donde cada vaso de precipitados de 1 litro contiene el agua residual a pH determinado.

Las aguas residuales utilizadas presentaron las siguientes propiedades:

Turbidez en unidades nefelométricas de turbidez ( NTU) se encuentra en el intervalo de 18 a 63 NTU,

Con un pH de 8.2

Demanda química de oxígeno (COD) de 333 mg/l

Sólidos volátiles suspendidos (VSS) de 40 mg/l

En la determinación de la dosis a la cual el polímero flocula y desarrolla la mayor eficiencia en la limpieza del agua residual, se prepararon por separado la solución de cada uno de los siguientes polímeros ZW II, ZW III y ZW IV, a las concentraciones de 1, 2, 3, 4 y 5 mg/l.

Cada una de ellas se añadió en vasos diferentes con agua residual y turbidez inicial de 53 NTU. En la figura 4.1 se grafican los resultados obtenidos de % turbidez removida en función de la cantidad de polímero.

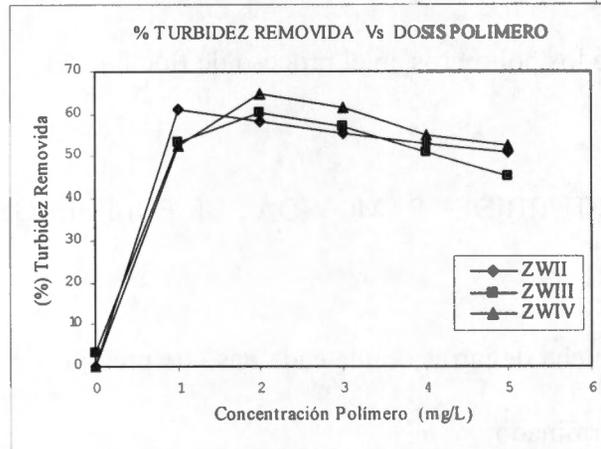


Fig. 4.1 Variación del % turbidez removida en función de la dosis de polímero

Los tres polímeros presentan el mismo comportamiento del porcentaje de turbidez removida, tienen un incremento considerable, alcanzan un máximo y después disminuyen poco a poco. El máximo para ZW II es a una concentración de 1 mg/l con un 61.2%, para ZW IV es de 2 mg/l con el 64.9% y para ZW III es de 2 mg/l con el 60.2%, los resultados obtenidos indican que los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido son solubles en agua y realizan el proceso de floculación. Considerando el factor económico, la concentración sugerida de polímero para realizar la floculación es de 1 mg/l.

Para cumplir el objetivo de conocer el comportamiento de los polímeros iónicos en la floculación al variar el valor de pH, inicialmente se manejaron aguas residuales con pH = 2, 4, 6 y 8 ajustando éste con la adición de HCl o NaOH diluidos. La turbidez inicial de las aguas se ajustó a 53 NTU. Los resultados se presentan en la figura 4.2, para los tres polímeros N-óxido en la cantidad de 1 mg/l. En la gráfica aparecen los datos obtenidos del agua sin floculante (blanco).

Podemos ver que en el blanco, el % turbidez removida, no excede del 10% en el intervalo de pH utilizado, lo que nos indica que los iones de los electrolitos HCl o NaOH, por sí solos no realizan una buena floculación.

Como se mencionó anteriormente, los tres polímeros desarrollan el mayor porcentaje de turbidez removida a  $\text{pH} = 2$ , siendo ZW II quien remueve más. Una explicación a este hecho, es que ZW II posee un mayor peso molecular con respecto a ZW III y ZW IV. Otra explicación, es que en ZW II existe la mayor cantidad de iones acetato y sodio unidos al grupo  $\text{N}^+-\text{O}^-$ , generando la expansión de la cadena polimérica, debido a la repulsión entre cargas formales que rompe la atracción dipolo-dipolo presente en los polímeros zwitteriónicos.<sup>28</sup>

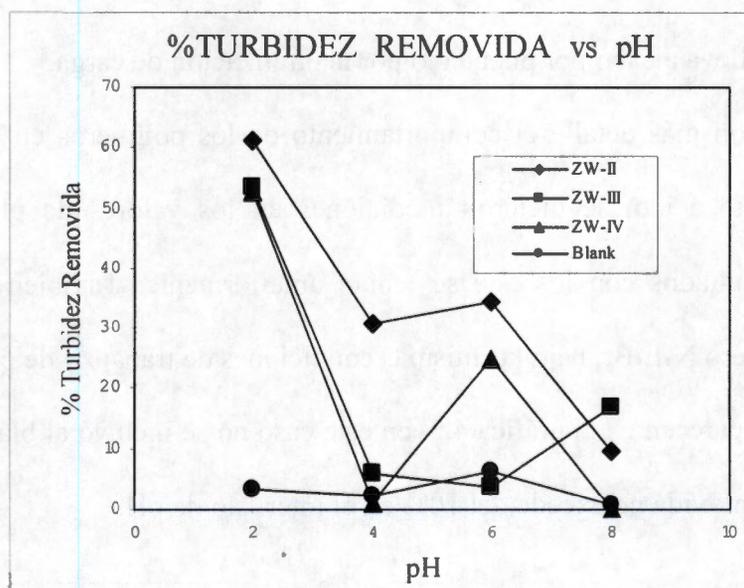


Fig. 4.2 Variación del % turbidez removida en función del pH de los polímeros N-óxido

Al adicionar HCl a ZW II, la solución resultante es rica en protones, parte de ellos se unen al ión acetato del polielectrolito, generando una superficie positiva, que atrae a la materia que posee cargas negativas, realizando una buena floculación y un alto % turbidez removida. Otro hecho interesante es que a un  $\text{pH} = 4$ , los tres polímeros tienen una disminución en el % turbidez removida siendo del 5.7% , 1.1% y 30.9% para ZW III, ZW IV y ZW II, respectivamente. Al incrementar el valor del pH, el % turbidez removida aumenta y después disminuye, presentando un comportamiento zig-zag.

Al añadir NaOH a la solución de polímero N-óxido para ajustar el grado de acidez que corresponde a  $\text{pH} = 6$  y  $8$ , los iones hidróxido unidos electrostáticamente a los iones  $\text{Na}^+$  que están enlazados iónicamente al oxígeno del grupo N-óxido, generan una superficie negativa. Cuando en el agua residual existan primordialmente compuestos con carga negativa a estos valores de acidez, hay repulsión entre el polímero y ellos, por consiguiente la floculación no se lleva a cabo por puenteo o por neutralización de carga.

Para investigar con más detalle el comportamiento de los polímeros en el proceso de floculación en medio ácido, se hicieron mediciones en los valores de  $\text{pH} = 2.5, 3.0$ , intercalando los resultados con los que se tenían anteriormente. También se realizó el estudio con el polímero N-EtBr, bajo las mismas condiciones de trabajo y de pH.

Todos los datos aparecen en la gráfica 4.3, en este caso no se incluyó al blanco, debido a que el % turbidez removida no excede del 10% en el intervalo de pH.

La explicación a la disminución en el % turbidez removida, es que el polímero tiene una conformación compacta, debido a las atracciones intramoleculares, donde las cargas

formales no se encuentren expuestas, y por consiguiente, están en menor número, disminuyendo su capacidad de floculación.

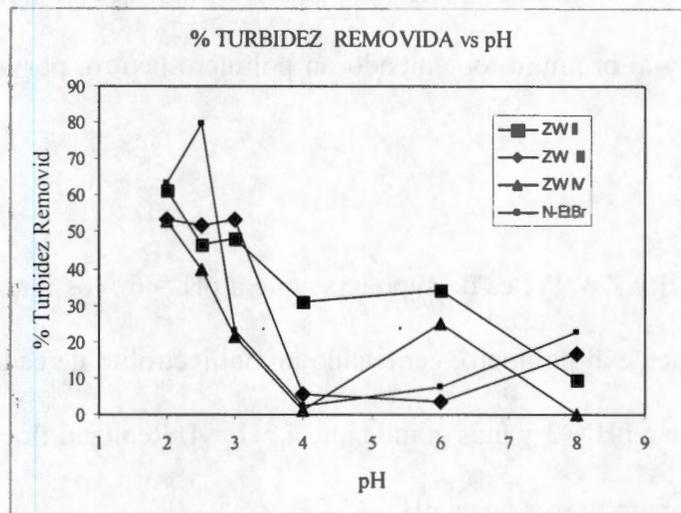


Fig. 4.3 Variación del % turbidez removida de los polímeros iónicos en función del pH

A pH = 2.5 y pH = 3, el % turbidez removida para el ZW II y ZW III tiene una pequeña variación, en ambos polímeros disminuye un 2%, podemos decir que en estos grados de acidez, los polímeros se protonan completamente, pero quedan iones  $H^+$  y  $Cl^-$  en solución. En el caso de los polímeros ZW IV y N-EtBr aumenta su porcentaje debido a su carga positiva presente.

El N-EtBr a pH = 2.5, realiza la máxima de remoción con respecto a todos los polímeros, y equivale a un 79.8% turbidez removida, donde la carga positiva, genera la floculación. Los cuatro polímeros a pH = 4 tienen su % turbidez removida más bajo, es decir, realizan poca floculación, de todos, ZW IV y N-EtBr efectúan la menor remoción de materia. Proponemos en primera instancia, que a este pH se encuentra el punto isoelectrico de cada polímero.

Para ZW III y N-EtBr a pH = 6, el ion  $\text{OH}^-$ , neutraliza la carga positiva del nitrógeno en el polímero  $-\text{N}^+-\text{O}^-$  y  $-\text{N}^+(\text{R})_3\text{Br}^-$  respectivamente mientras que el ión sodio se une al oxígeno del N-óxido y al bromuro, obteniendo un polímero neutro, por lo que no generan floculación.

En el caso de ZW II y ZW IV, es de suponerse que a pH = 6, los iones hidróxido están unidos electrostáticamente al polímero, generando un polielectrolito de cadena extendida, de longitud más corta que a pH = 3 y más grande que a pH = 4. Realizan floculación en menor cantidad que a pH < 4 pero mayor que a pH = 8.

A pH = 8, ZW II y ZW IV presentan el % turbidez removida menor del 10%, se explica este hecho, al considerar que la concentración de los iones hidróxido es tan elevada que rodean al polímero de tal manera, que la capa superficial ahora es negativa, siendo los iones  $\text{OH}^-$  los que desestabilizan a la materia con carga superficial positiva que se encuentra en menor cantidad que la materia con carga negativa, y prácticamente se lleva a cabo poca floculación.

Con el objetivo de comprobar que el polímero cuaternizado N-EtBr realiza el mayor porcentaje de remoción de materia de las aguas residuales, se hicieron pruebas de floculación en función del pH de agua residuales de la planta de tratamiento de la UAM-I, éstas presentaban una turbidez inicial de 19 y 18 NTU. Se analiza la variación del % de turbidez removida al utilizar los polímeros N-EtBr y N-MeBr (parcialmente solubilizado en agua), respectivamente. La dosis empleada del polímero fue de 1 ppm.

En la figura 4.4 muestra el comportamiento de los datos obtenidos, en la misma gráfica se dan los resultados del N-EtBr a una turbidez inicial de 53 NTU. El estudio se realizó a pH = 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6, 7 y 8, donde se advierte que en las tres aguas el porcentaje de turbidez removida más alto se lleva a cabo en pH = 2.5. El N-EtBr desarrolla un 79.8% en el agua con 53 NTU, el N-EtBr un 75% en agua con 19 NTU y por último el N-MeBr un 73.7% en agua con 18 NTU.

Los polímeros cuaternizados presentan un % turbidez removida del 73% al 80%, a un pH=2.5, lo que nos indica que la floculación es independiente de la turbidez inicial del agua residual a este grado de acidez, así como del tipo del radical unido al nitrógeno.

Un resultado interesante es que el % turbidez removida es mínimo en pH = 4 en las tres aguas residuales, que coincide con lo encontrado en la sección anterior, donde la el polímero presenta el punto isoeléctrico.

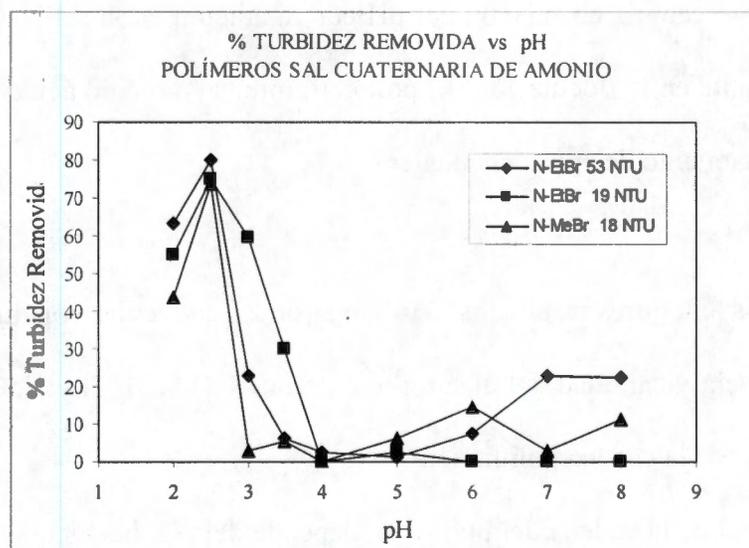


Fig. 4.4 Variación del % turbidez removida de los polímeros catiónicos en función de la turbidez inicial y del pH

A pH's menores de 3, los tres sistemas se comportan de la misma manera, aumentan hasta alcanzar el máximo en 2.5 y disminuye a  $\text{pH} = 2$ . La explicación a este comportamiento es que en el máximo, la carga positiva del protón unido al ión bromuro electrostáticamente, genera la desestabilización de la materia. Mientras que a  $\text{pH} = 2$ , aunque se tiene un exceso de protones en el medio el polímero se encuentra extendido aunque no en su máximo valor, y es el que realiza la floculación.

El polímero N-MeBr presenta un 10% turbidez removida a  $\text{pH} = 3$ , que implica que el polímero presenta una conformación de ovillo compacto, que impide la floculación.

A pH's mayores de 4, en los tres casos el % turbidez removida tiene un comportamiento diferente, hecho que se puede atribuir a la presencia del ión hidróxido en las diferentes grados de extensión de la cadena que presenta cada polímero.

La estructura del grupo funcional en los polímeros zwitteriónicos y los polímeros sal cuternaria de amonio cambia en función del pH con la adición de la sal NaOH y del ácido HCl y es determinante en la floculación. El polímero iónico en medio ácido tiene su mayor eficiencia en el tratamiento de aguas residuales.

Basándose en los anteriores resultados, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- i) la presencia y cantidad del electrolito externo NaOAc, HCl y NaOH favorece la extensión de la cadena polimérica
- ii) la longitud de la cadena del polímero, depende del pH, hecho que se verificará al realizar mediciones de viscosidad en soluciones diluidas en el viscosímetro capilar tipo Ubbelohde

Se generó la necesidad de realizar el estudio de la variación de la viscosidad de los polímeros iónicos en función del pH, con su respectivo cálculo de la viscosidad reducida.

#### 4.1.2 VISCOSIDAD DE LOS POLÍMEROS IÓNICOS EN FUNCIÓN DEL pH

Es relevante recordar que la viscosidad reducida de un polímero en agua deionizada, nos indica si existen atracciones o repulsiones entre los grupos funcionales libres o cuando están unidos a los iones externos, teniendo como consecuencia la compactación o extensión de su cadena.

Para este proyecto se realizó el estudio de la viscosidad de las soluciones acuosas de los polímeros N-óxido ZW II, ZW III, ZW IV y el polímero N-EtBr, cada solución se ajustó a un valor de pH = 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 6 y 8 con la adición de HCl o NaOH diluidos o concentrados. Con cada resultado se determinó la viscosidad reducida, los datos se presentan en la figura 4.5.

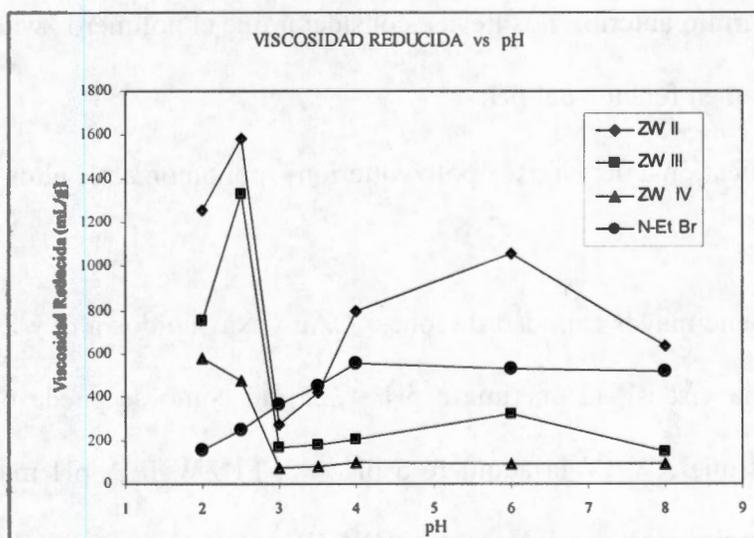


Fig. 4.5 Viscosidad reducida de los polímeros funcionalizados

Los tres polímeros zwitteriónicos en  $\text{pH} = 3$  presentan una viscosidad reducida mínima, donde la conformación del polímero sufre mayor número de atracciones Coulombicas y del tipo dipolo-dipolo o la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, induciendo que la cadena polimérica se compacte y su viscosidad disminuya. A este  $\text{pH}$  tienen su punto isoeléctrico y no en  $\text{pH} = 4$  como nos había indicado el estudio la turbidez removida. Este resultado está en concordancia con los resultados de Holt y Nasrallah.<sup>24</sup>

Al adicionarle  $\text{HCl}$  al grupo  $\text{N}^+\text{-O}^-$  el protón se une al oxígeno y el cloruro se queda en solución, resultado que está de acuerdo con lo que reportaron Monroy-Soto y Galin<sup>26</sup> al trabajar con el poli(N,N,dimetilaminoetilmetacrilato N-óxido), y con Holt y Nasrallah, cuando usaron soluciones de los óxidos de poli(2-vinilpiridina) y poli(4 vinilpiridina).<sup>24</sup> La superficie del polímero queda positiva

Con la adición el  $\text{NaOH}$ , el radical hidróxido neutraliza la carga positiva del nitrógeno y el ión sodio queda en solución, la superficie ahora es negativa. El tipo de asociación mencionada en el párrafo anterior, nos lleva a considerar que el polímero zwitteriónico sufre la siguiente transición en función del  $\text{pH}$ :

poli-catión a  $\text{pH}$  bajos  $\rightarrow$  polizwitterión  $\rightarrow$  poli-anión a  $\text{pH}$  altos

Aunque ZW II tiene mayor cantidad de iones  $\text{OAc}^-$  y  $\text{Na}^+$  unidos a él y ZW III menos, ambos presentan una viscosidad máxima a  $\text{pH} = 2.5$ , tal como se puede observar en la figura 4.5, mientras que ZW IV la adquiere a  $\text{pH} = 2$ . El ZW II A  $\text{pH}$  mayor de 3 aun desarrolla una viscosidad alta, mientras que ZW IV más baja, mostrando que existen

asociaciones inter y/o intramoleculares. Todos tienen estructura de polianión por la presencia de los iones hidróxido, y debido a la repulsión que existe entre los grupos con cargas negativas se genera la expansión de la cadena.

Se propone que la transición que sufre el polímero zwitteriónico tipo N-óxido en función del pH y de los iones presentes en solución, es la que se muestra la figura 4.6

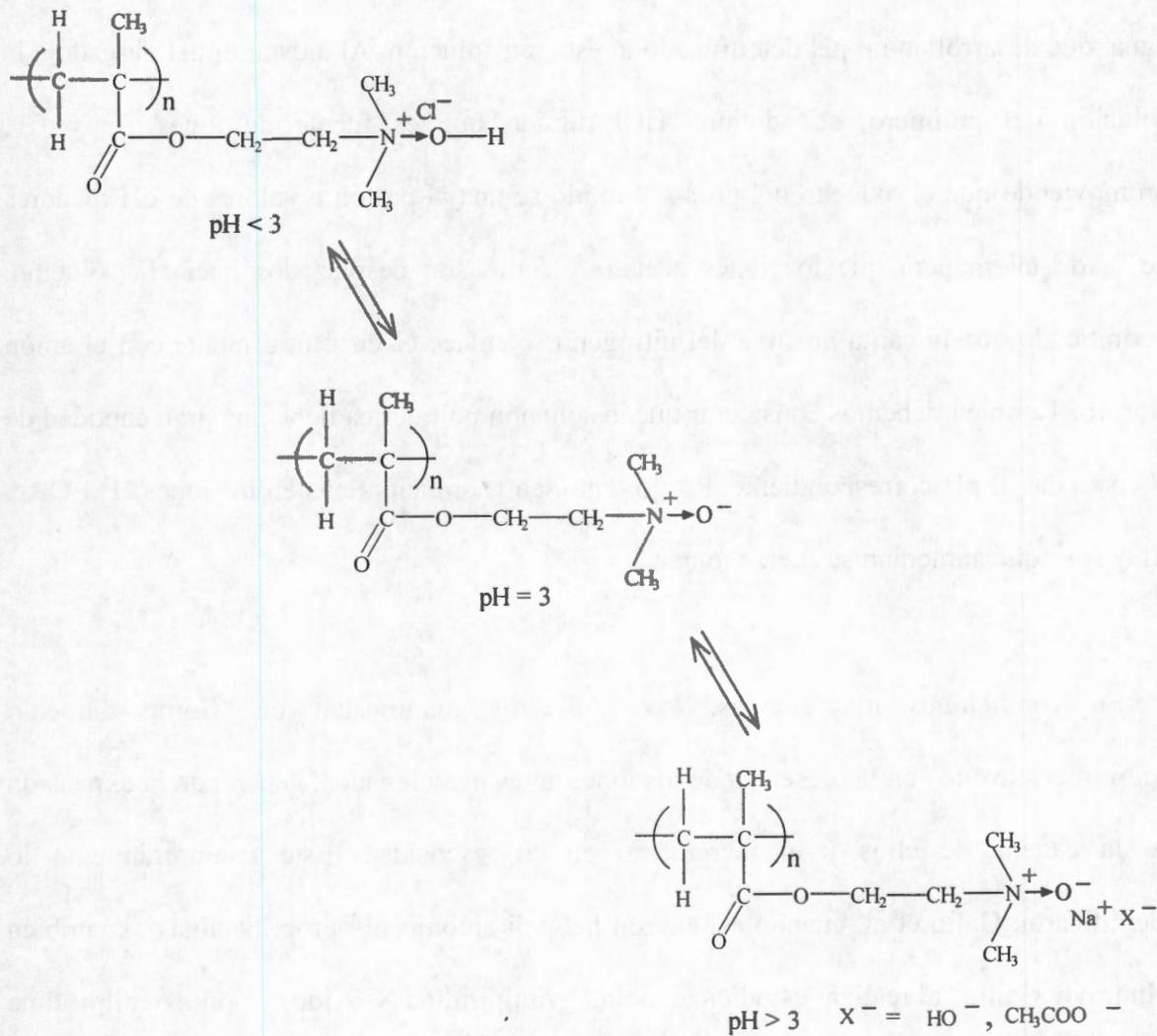


Fig. 4.6 Cambio de estructura, polianión  $\rightarrow$  zwitterión  $\rightarrow$  polianión de los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido en función del pH

Esta transición está íntimamente relacionada a la que propusieron Holt y Nasrallah en su trabajo con los óxido de poli(vinilpiridinas).<sup>24</sup> También Pujol-Fortin y colaboradores, en su trabajo indicaron que los polímeros zwitteriónicos son capaces de protonarse en el sitio aniónico, generando un polielectrolito catiónico.<sup>30</sup>

El drástico incremento en la viscosidad a pH bajos, se puede explicar de la siguiente manera, los polímeros zwitteriónicos originalmente tienen cierto número de iones  $^-OAc$  y  $Na^+$  unidos al grupo N-óxido, por lo que son considerados como polielectrolitos solubles en agua, que desarrollan un pH determinado al estar en solución. Al ajustar el pH deseado a la solución del polímero, se adiciona HCl diluido que es fuente de iones  $H^+$  y  $Cl^-$ , promoviendo que el oxígeno del grupo N-óxido se una al protón a valores de pH menores de 3, de tal manera que los iones acetato y sodio son desplazados hacia la solución, permitiendo que la carga positiva del nitrógeno se enlace electrostáticamente con el anión cloruro. También debemos considerar que la solución polimérica tiene una gran cantidad de  $H^+$  para dar el pH correspondiente. Por lo tanto, en la solución existen los iones  $H^+$ ,  $^-OAc$ ,  $Cl^-$  y  $Na^+$ , que aumentan su fuerza iónica.

En condiciones muy ácidas, los polímeros manifiestan el “Comportamiento Antipolielelectrolito” en la presencia de los iones antes mencionados, generando la expansión de la cadena de ellos y el incremento en su viscosidad. Este comportamiento lo identificaron Galin et al. cuando estudiaron las poli(amóniosulfopropilbetainas)<sup>29</sup>, también Monroy y Galin<sup>26</sup> al realizar estudios de poli(2- vinilpiridina N-óxido) y poli(4-vinilpiridina N-óxido). Así mismo, Wielema and Engberts analizaron el mismo comportamiento en las poli(vinilsulfobetainas) alifáticas y aromáticas<sup>17</sup> y Peiffer et al. cuando usaron sulfonato de poli(estireno-co-4-vinilpiridina) encontraron un comportamiento similar.<sup>105</sup>

Guo et al. demostraron el comportamiento electrolito, al adicionar un electrolito simple (NaCl) sobre copolímeros que en su estructura tiene polímeros de ácido metacrílico, etilacrilato y una cadena polimérica hidrofóbicamente modificada, y como resultado importante encontraron que la viscosidad reducida decrece al aumentar la concentración de sal.<sup>106</sup>

A valores de pH mayores de 3, el grupo  $N^+-O^-$  aun está unido a los iones  $Na^+$  y  $^-OAc$ , y a ellos se adhieren los iones  $^-OH$  y  $Na^+$ , sin desplazar a los primeros. Se mencionó en el análisis de la variación de la turbidez, que se genera una superficie negativa alrededor del polímero, lo que provoca la existencia de las repulsiones coulombicas. Los iones  $^-OH$  y  $Na^+$  que no se unen al polímero, se encuentran en solución aumentando la fuerza iónica de ella, favoreciendo la expansión de la cadena del polímero, siendo de menor magnitud que la que se desarrolla a  $pH < 3$ .

La diferencia en la viscosidad reducida en medio básico, está en función del número de iones  $Na^+$  y  $^-OAc$  unidos al polímero y en solución. A mayor número de iones, el polímero ofrece: mayor viscosidad, mayor expansión de la cadena y mayor floculación. Esta aseveración nos explica el porque ZW IV manifiesta menor viscosidad.

Comprobamos que la presencia de los iones  $Na^+$  y  $^-OAc$  unidos al polímero, determinan las propiedades de la macromolécula en solución, al variar su grado de acidez. Una observación importante es que la compactación de la cadena en los polímeros

zwitteriónicos N-óxido en el punto isoelectrico a  $\text{pH} = 3$ , es independiente de su peso molecular y del tipo de iones existentes, y presentan una viscosidad reducida mínima.

En el polimerización tipo sal cuaternaria de amonio, la carga positiva del nitrógeno está unida electrostáticamente al ión bromuro (contraión), formando un dipolo permanente, al que se enlazan los iones provenientes del HCl y del NaOH, dependiendo del pH del medio.

El comportamiento de la viscosidad reducida para N-EtBr en la figura 4.5, tiene un incremento de aproximadamente 100 ml/g al aumentar media unidad de pH, esto es en el intervalo de 2 a 4. Mientras que a  $\text{pH} = 4, 6$  y 8, presenta una disminución de aproximadamente 20 ml/g por cada dos unidades de pH, esta trayectoria se considera casi asintótica, en este intervalo de pH, el polímero presenta el comportamiento antipolielectrolito. Estos resultados están de acuerdo a los que presentan Davis y McCormick de la viscosidad intrínseca de terpolímeros de ácido acrílico, acrilamida y monómeros zwitteriónicos.<sup>107</sup>

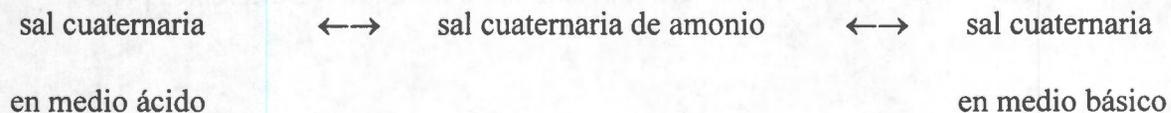
En el estudio del % turbidez removida a  $\text{pH} = 4$  del polimerización, presenta el valor mínimo y por ende, la menor floculación. Se consideró que la cadena polimérica está con una conformación de ovillo compacto y que debería de estar cerca de su punto isoelectrico, resultado que no concuerda con el obtenido en el estudio de la viscosidad reducida, donde no se ve un mínimo a este pH. Por lo tanto es difícil de identificar el punto isoelectrico de este polímero.

A  $\text{pH} = 4$ , la viscosidad reducida del polielectrolito alcanza su valor máximo y su cadena no se extiende más. Para explicar el bajo porcentaje de turbidez removida, suponemos que el polímero tiene en su superficie cargas negativas y la materia presente en las aguas residuales también, lo que evita la floculación. Katmann y McCormick, estudiaron las propiedades viscosimétricas de copolímeros de acrilamida y monómeros zwitteriónicos, en función del  $\text{pH}$  y de electrolitos adicionados.<sup>108</sup>

Un resultado que se debe resaltar es que a  $\text{pH} = 2.5$ , el polímero N-EtBr realiza la mayor remoción de materia, pero presenta una viscosidad relativamente baja del orden de 250 ml/g, lo que nos indica que la cadena del polímero catiónico en este grado de acidez, está poco extendida, pero realiza una buena floculación.

Durante la caracterización del N-EtBr se encontró que su radio cuadrático medio es pequeño, tiene un valor de 27.8 nm, este resultado respalda lo propuesto en los párrafos inmediatos anteriores.

Se propone que el polication presenta la siguiente transición en su estructura dependiendo del valor de  $\text{pH}$



La estructura de cada compuesto de la transición, se muestra en la figura 4.7.

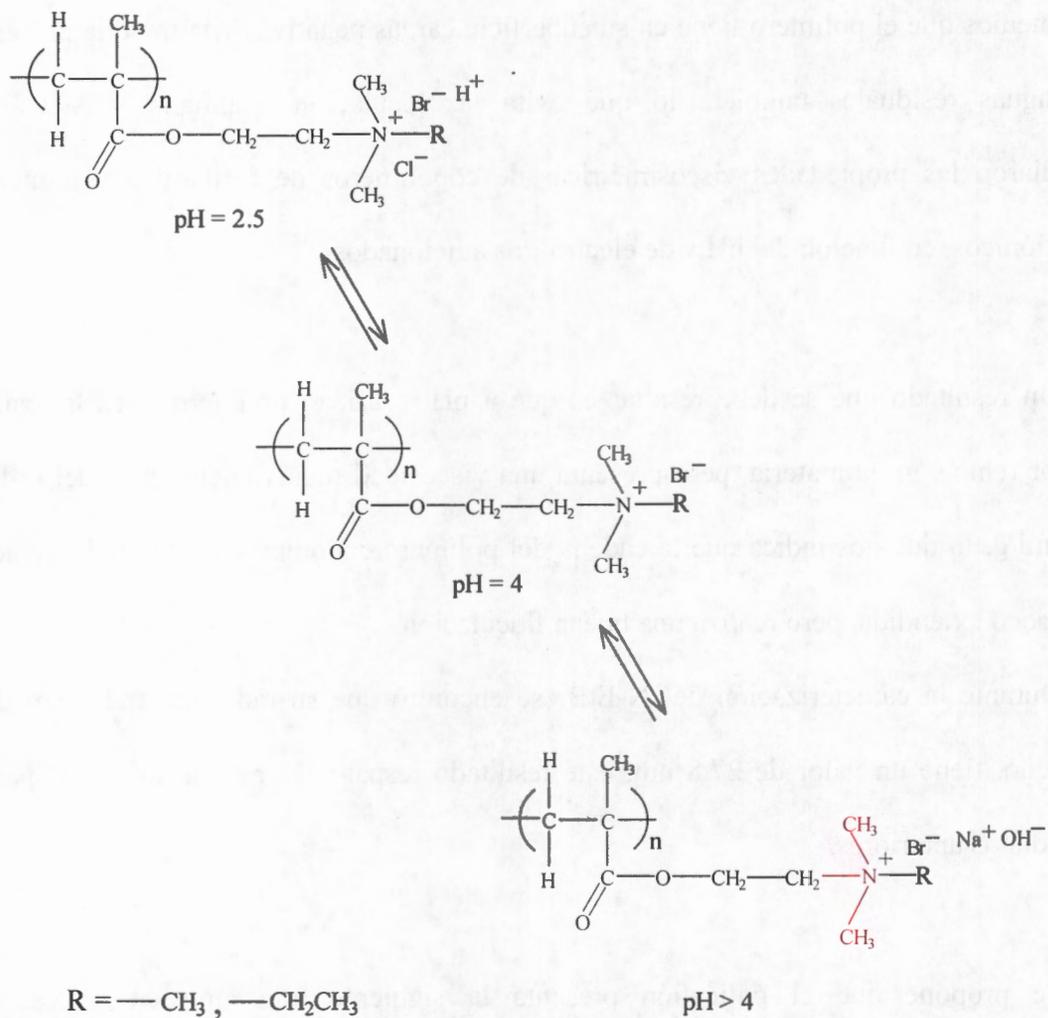


Fig. 4.7 Transición del polímero sal cuaternaria de amonio a diferentes pH's

Estos resultados nos indican que la estructura del grupo funcional del polímero en función del pH, es determinante en la floculación, y que los polímeros iónicos en medio ácido tienen su mayor eficiencia en el tratamiento de aguas residuales. Basándose en la variación del % turbidez removida y a la viscosidad en función del pH, de los polímeros

iónicos. La carga superficial de los polímeros es el factor más importante en el proceso de floculación.

De aquí surge la necesidad de conocer la carga externa que presenta cada uno de los polímeros, es decir, conocer la densidad de carga superficial de los polímeros iónicos en función del pH. Este parámetro es muy importante para determinar el tipo de floculación y la carga que poseen las partículas presentes en las aguas residuales.

#### 4.1.3 TAMAÑO DE PARTÍCULA Y POTENCIAL ZETA DE LOS POLÍMEROS IÓNICOS

Cuando al polímero iónico se unen los iones móviles externos  $H^+$ ,  $^-OAc$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  y  $^-OH$ , generan una interfase electroquímica, en conjunto desarrollan un tamaño de partícula específico, una doble capa eléctrica y por consiguiente una densidad de carga superficial.

##### 4.1.3.1 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Las muestras de los polímeros ZW II, ZW III y ZW IV disueltos en agua desionizada y filtradas que mandaron al laboratorio del Dr. Don C. McKenzie se les determinó el tamaño de partícula, solo una solución de ZW II no se filtró. Los resultados reportados a pH constante, se enlistan en la tabla 4.1.

Podemos ver que el tamaño de partícula en los tres polímeros filtrados y no filtrado, se encuentran en el intervalo de 0.6 a 0.8  $\mu m$ .

Tabla 4.1 Tamaño de partícula a pH constante

Polímero	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )
ZW II filtrado	0.67
ZW II No filtrado	0.71
ZW III filtrado	0.71
ZW IV filtrado	0.79

Tiempo después se hicieron en nuestro laboratorio nuevas soluciones, a la concentración de 0.1g en 10 ml de agua desionizada, a ellas se les midió el tamaño de partícula, dichas soluciones presentaban un pH=6, se filtraron con membranas de 8  $\mu\text{m}$ . El mismo proceso se le aplicó al polímero N-EtBr. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 4.2

Tabla 4.2 Tamaño de partícula de ZW II , ZW III y N-EtBr

Polímero	Tamaño de partícula (nm)
ZW II	103.3
ZW III	52.7
N-EtBr	53.7

Al comparar los resultados vemos que el tamaño de partícula de ZW II es más grande que el del ZW III, esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR, RMN y TGA, donde se pudo detectar que la cantidad de iones acetato es mayor en el polímero ZW II. La diferencia en el tamaño de la partícula lo determina el peso molecular del polímero y la cantidad de acetato de sodio que rodea al polímero zwitteriónico.

De la tabla 4.2 se vio que el tamaño de partícula de ZW III y N-EtBr difieren en 1 nm, siendo el polication más grande que el polímero zwitteriónico. En resultados anteriores encontramos que ZW III tiene  $M_w = 2.08 \times 10^5$  D y N-EtBr tiene su  $M_w = 7.25 \times 10^4$  D, la manera de explicar la relación que existe entre los pesos moleculares y el tamaño de partícula, es que el polímero sal cuaternaria de amonio se encuentra en una conformación de ovillo ligeramente extendida.

#### 4.1.3.2 DETERMINACIÓN DE POTENCIAL ZETA ( $\zeta$ )

Como se mencionó, el polianfolito zwitteriónico tipo N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) posee cargas formales de signo contrario, un momento dipolar muy alto y una alta solubilidad en agua. Las cargas presentes pueden interaccionar electrostáticamente con iones de carga opuesta, dando una unión fuerte y generan que el polianfolito se convierta en un polielectrolito.

Al polímero N-óxido se le considera como una partícula esférica de diámetro  $a$ , con cargas formales externas a las que se unen alguno de los siguientes iones  $H^+$ ,  $^-OAc$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  y  $^-OH$ , y que ambos forman parte de una interfase electroquímica denominada doble capa eléctrica, con un espesor y un potencial electrostático específico, que dependen del tipo de ión y del pH que tenga la solución acuosa, la carga del ión externo es igual y de signo opuesto al del polianfolito.

Un polielectrolito sufre electroforesis libre en presencia de un campo eléctrico débil  $E$ , que es representada por su movilidad electroforética, propiedad que utiliza el equipo junto

con la viscosidad  $\eta$  y la permitividad  $\epsilon$  del medio, para calcular el potencial zeta  $\zeta$  (potencial electrostático) como un valor promedio.

Se considera que el campo eléctrico actúa directamente sobre las cargas fijas del polielectrolito y también sobre los contraiones. El efecto que siente cada ión lo transmite hacia el polielectrolito, y la magnitud de la transmisión depende de la disposición espacial del ión y del grosor de la doble capa.<sup>109</sup>

El Dr. Don C. McKenzie en su laboratorio determinó el valor del potencial zeta a las soluciones de ZW II, ZW III y ZW IV al pH que se encontraba la solución. Los valores se encuentran tabulados en la tabla 4.3,

Tabla 4.3 Potencial zeta de los polímeros  
ZW II, ZW III y ZW IV

Polímero	Potencial zeta $\zeta$ (mV)
ZW II filtrado	9.11
ZW II No filtrado	16.53
ZW IV filtrado	14.98
ZW III filtrado	-5.62

De los valores que aparecen la tabla, uno de ellos presenta signo negativo y los demás positivos, fenómeno que nos llamó la atención. Los resultados de FTIR, RMN y TGA, arrojaron que los polímeros ZW II, ZW III y ZW IV, tienen unidos al grupo N-óxido los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OAc}^-$ , por lo que consideramos que el valor negativo del potencial zeta en ZW III lo da los iones  $\text{OAc}^-$ .

Para confirmar este resultado en nuestro laboratorio se prepararon soluciones nuevas de ZW II, ZW III y además del N-EtBr, a pH que desarrolla el polímero en agua desionizada, se filtró cada solución con membrana de 5  $\mu\text{m}$ , y se les determinó el potencial zeta ( $\zeta$ ). Los resultados son mostrados en la tabla 4.4 y podemos ver que el potencial zeta de ZW III es nuevamente negativo, mientras que ZW II y N-EtBr lo dan positivo, en todos los casos la magnitud de  $\zeta$  es diferente a los obtenidos en USA.

Tabla 4.4 Valores de  $\zeta$  de los polímeros iónicos a pH constante

Polímero	Potencial zeta $\zeta$ (mV)
ZW II	11.70
ZW III	-0.44
N-EtBr	14.77

Estos resultados, nos confirman que el cambio del signo está relacionado íntimamente con las conformaciones de los polímeros, con el tipo y el número de los iones unidos a él.

El dato obtenido para N-EtBr nos muestra que el nitrógeno cuaternario se encuentra expuesto en la superficie y el contraión esta ocluido en el polímero.

Como se considera que los iones  $\text{Na}^+$  y  $^-\text{OAc}$  afectan la movilidad electroforética y por consiguiente al potencial zeta de los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido, se estudió el comportamiento del ácido acético al variar el grado de acidez en la solución con la adición de NaOH 0.1 M y 1 M..

Los valores de pH que se usaron son: 3, 4, 5, 6, 7 y 8, los resultados generados se muestran en la gráfica 4.7, que está formada por el grupo de gráficas que pertenece cada una a un valor de pH.

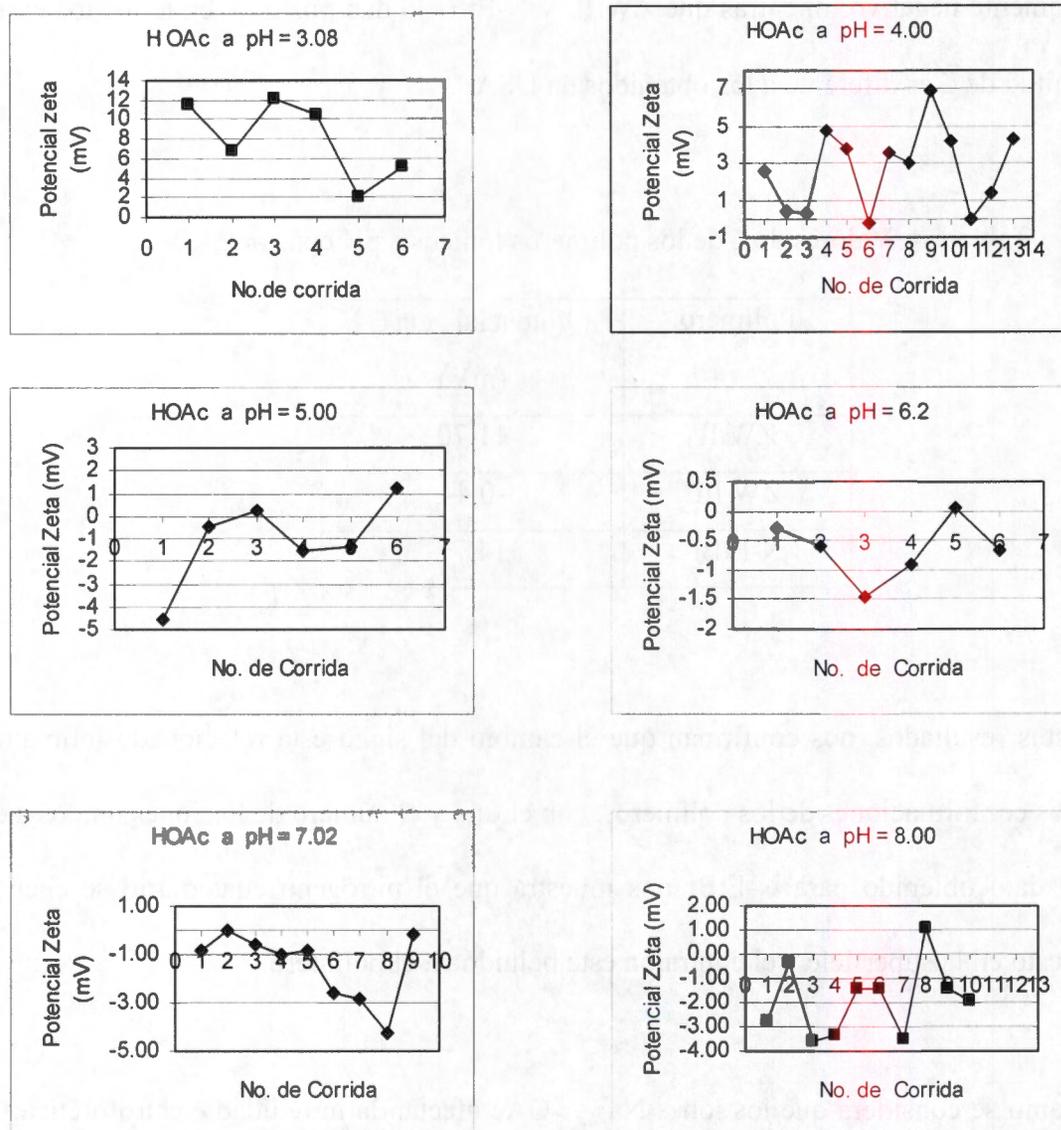


Fig. 4.7 Comportamiento del potencial zeta del HOAc a diferentes valores de pH

Podemos observar que a pH menores de 5, los valores del  $\zeta$  son positivos, y que a partir de pH=5, aparecen valores negativos. Los valores negativos en el potencial zeta de ácido acético a partir de pH=5 hasta pH=8, nos indica que el ión  $\text{OH}^-$  es quien da este valor. Prácticamente a pH=6.2 todos los valores son negativos, también de aquí inferimos que la capa eléctrica está formada por iones hidróxido en su parte externa, ya que todos los protones del ácido han sido neutralizados.

Aplicando estos resultados a los polímeros zwitteriónicos tipo N-óxido, nos indican que el grupo funcional  $\text{N}^+\text{O}^-$  está rodeado por iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Oac}^-$ ,  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$  dependiendo del grado de acidez de la solución, estos iones están unidos al polímero a través de interacciones electrostáticas en diferente número, de tal manera que el potencial zeta y la distribución de carga superficial adquieran valores positivos y negativos.

Se realizaron mediciones de potencial zeta a ZW II, ZW III y N-EtBr en función del pH, en la fig. 4.8 aparece su comportamiento en los valores de pH igual a 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6, 7 y 8. El pH se ajustó para cada medición con la adición de HCl o NaOH diluidos.

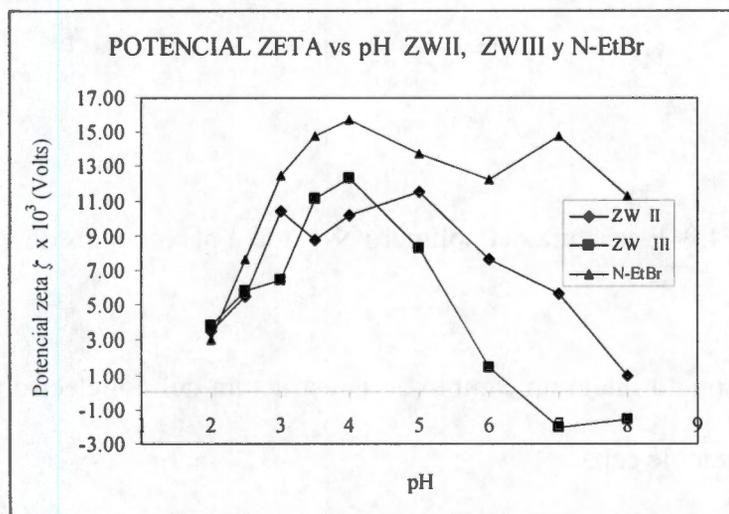


Fig. 4.8 Variación del potencial zeta de los polímeros iónicos en función del pH

Se puede apreciar que a  $\text{pH}=2$ , los tres polímeros presentan un valor prácticamente igual, lo que nos indica que el grosor de la doble capa eléctrica es el mismo y que la superficie de ésta es positiva, debido a la presencia de los protones provenientes del HCl. Este resultado respalda la consideración de que el  $\text{H}^+$  está presente en la doble capa eléctrica en polímero N-óxido y del N-EtBr, donde el polímero adquiere la estructura a  $\text{pH} < 5$  que se dio en la figura 4.6 y 4.7 respectivamente.

A  $\text{pH} < 4$ , en los polímeros ZW II y ZW III, los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OAc}^-$  enlazados electrostáticamente al grupo N-óxido, son desplazados por el protón, generando la carga positiva. Como se puede observar en la figura 4.8, el ZW III presenta un valor máximo en  $\text{pH}=4$  mientras que ZW II lo hace en  $\text{pH}=5$ . Se propone que la estructura que adquiere el polímero zwitteriónico en la doble capa a  $\text{pH}$  menores de 4 y 5, es la que se muestra en la figura 4.9, al ser desplazado el ión acetato.

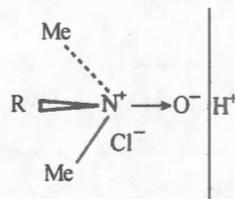


Fig. 4.9 Estructura del polímero N-óxido a  $\text{pH}$  menores de 4

Después de este punto inicia un cambio en la estructura del polielectrolito, mediante la pérdida del  $\text{H}^+$  de la doble capa.

La trayectoria de  $\zeta$  en los dos polímeros zwitteriónicos disminuye conforme aumenta el  $\text{pH}$ , indicando que las cargas positivas de la doble capa pasan a formar parte de la capa

difusa, y se unen al ión acetato desplazado previamente, generando el ácido acético, o pueden ser neutralizadas por los iones  $\text{OH}^-$  formando agua.

Podemos considerar que el comportamiento de los polímeros zwitteriónicos está desfasado entre sí, debido a la cantidad de HOAC formado. El resultado de la caracterización de los polímeros nos indicó que ZW II tiene mayor número de iones acetato y por lo tanto genera más ácido acético, necesitando mayor cantidad de NaOH para su neutralización.

En la figura 4.8 la extrapolación de la trayectoria de ZW II a  $\zeta = 0$  sucede a  $\text{pH}=8.3$ , este último coincide con el punto de neutralidad del ácido acético puro.<sup>68,97</sup> Resultado que respalda la consideración de que se forma mucho ácido acético, siendo éste el que gobierna el valor del potencial zeta, y no el polímero zwitteriónico.

El polímero ZW III alcanza el  $\zeta = 0$  a un  $\text{pH}=6.5$ , lo que indica que la cantidad de ácido acético es menor con respecto al ZW II, resultado que se obtuvo en FTIR y TGA. Pero no se puede afirmar que a este  $\text{pH}$  exista el punto isoeléctrico del polímero zwitteriónico, pero si se puede asegurar que éste se encuentra ubicado entre  $\text{pH}=4$  y  $\text{pH}=6.5$ .

El valor negativo de  $\zeta$  para el ZW III a  $\text{pH}=7$  y  $\text{pH}=8$ , es adjudicado a la presencia de los iones  $\text{OH}^-$  en la doble capa, implicando que la carga superficial del polímero debe ser positiva, y la única manera de que suceda esto, es que el nitrógeno cuaternario se encuentre en la superficie del ovillo y unido a él se encuentre el anión negativo  $\text{OH}^-$ .

También consideramos que los iones  $\text{Na}^+$  penetran en la red del polímero, provocando que exista un reordenamiento en la macromolécula de tal manera que ésta, adquiera una conformación donde los  $\text{O}^-$  de los N-óxidos, estén dirigidos hacia los cationes, a los que están unidos electrostáticamente.

En la figura 4.10, se propone la nueva conformación del polímero, que junto con la estructura de la figura 4.9, están de acuerdo con la transición presentada en la figura 4.5.

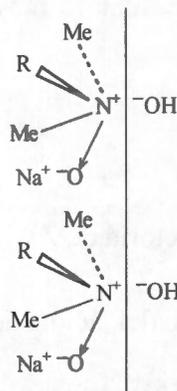


Fig. 4.10 Nueva conformación del polímero N-óxido a  $\text{pH} > 5$

Los resultados a los diferentes  $\text{pH}$ 's, respaldan la transición, propuesta en la fig. 4.5.

polianión----- $\longleftrightarrow$ ---zwitteriónico--- $\longleftrightarrow$ ----- polianión del polímero N-óxido,

El comportamiento del  $\zeta$  de N-EtBr en función del  $\text{pH}$ , aparece en la figura 4.8, podemos ver que siempre presenta valores positivos, el potencial va aumentando conforme aumenta el  $\text{pH}$ , hasta alcanzar su máximo en  $\text{pH}=4$ , a  $\text{pH}$ 's mayores el valor del potencial zeta disminuye, pero siempre tiene un valor positivo. Lo que nos indica que la carga en la doble capa es negativa, y por consecuencia la superficie del polímero es positiva en todo el intervalo de  $\text{pH}$ .

#### 4.1.3.3 CÁLCULO DE DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL ( $\sigma$ )

Con el valor del potencial zeta  $\zeta$  (promedio), se calcula la densidad de carga superficial  $\sigma$  de la partícula (esférica) en estudio utilizando la ecuación:  $\sigma = -\epsilon\epsilon_0 (d\Psi/dx)_{x \rightarrow 0}$ , en consecuencia es igual a la carga externa real que tiene el polímero, y junto con el del porcentaje de turbidez removida, nos ayudan a entender el proceso de floculación.

El comportamiento de la densidad de carga superficial en función del pH de los polímeros ZW II, ZW III y N-EtBr a cada pH se presenta en la figura 4.11.

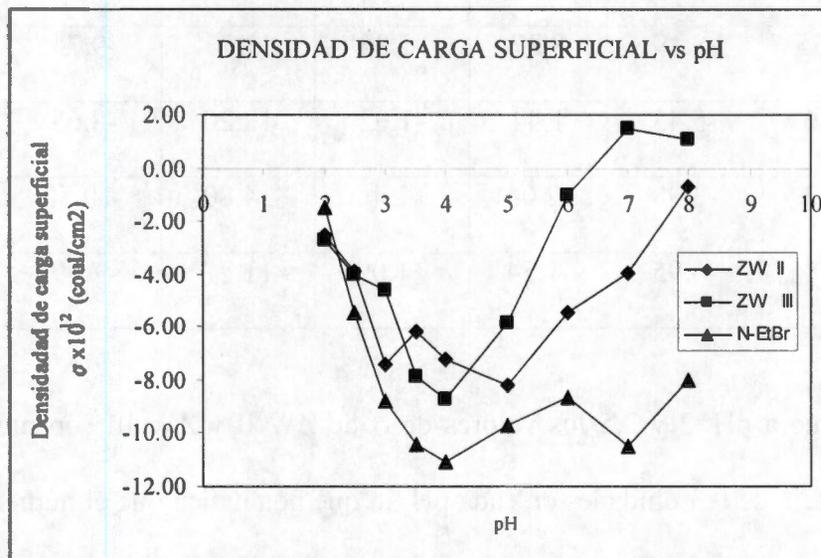


Fig. 4.11 Comportamiento de la densidad de carga superficial en función del pH de los polímeros ZW II, ZW III y N-EtBr

En la tabla 4.5 aparece el valor del potencial zeta y el de la densidad de carga superficial, podemos observar que el segundo es de diferente magnitud y de signo contrario, con respecto al del primero.

Tabla 4.5 Potencial zeta y densidad de carga superficial de ZW II, ZW III y N-EtBr

pH	ZW II	ZW II	ZW III	ZW III	N-EtBr	N-EtBr
	$\zeta \times 10^3$	$\sigma \times 10^{12}$	$\zeta \times 10^3$	$\sigma \times 10^{12}$	$\zeta \times 10^3$	$\sigma \times 10^{12}$
	(V)	(coul/cm <sup>2</sup> )	(V)	(coul/cm <sup>2</sup> )	(V)	(coul/cm <sup>2</sup> )
2.0	3.54	-2.51	3.84	-2.72	3.03	-1.44
2.5	5.53	-3.92	5.80	-4.11	7.67	-5.43
3.0	10.44	-7.40	6.47	-4.59	12.44	-8.82
3.5	8.73	-6.19	11.14	-7.90	14.75	-10.40
4	10.15	-7.20	12.35	-8.76	15.70	-11.10
5	11.55	-8.19	8.27	-5.86	13.73	-9.74
6	7.66	-5.43	1.44	-1.02	12.20	-8.65
7	5.62	-3.98	-2.06	+1.46	14.80	-10.50
8	0.98	-6.95	-1.54	+1.09	11.27	-7.99

Se aprecia, que a pH=2 y 2.5 los valores de  $\sigma$  de ZW II y ZW III son muy cercanos, siendo la diferencia de 0.3 unidades en cada pH, lo que nos indica que el número de cargas negativas es igual al número de grupos N-óxido en ambos polímeros. Por lo tanto, suponemos que los dos presentan una conformación en la que dejan en la superficie el mismo número de grupos N-óxido unidos a igual número de protones.

A pH=4 ZW III tiene el número máximo de cargas negativas en la superficie, lo que implica que el polímero sufre un despliegue o extensión de su cadena moderado. Se pensaría que este resultado está en desacuerdo con el encontrado en la medición del %

turbidez removida, pero no, porque recordemos que las aguas residuales tienen mayor cantidad de materia con carga negativa, y debido a esto, existe repulsión entre el oxígeno negativo libre del grupo N-óxido del polímero y la materia.

Otra explicación que nos puede ayudar a entender porque el polímero N-óxido no realiza una buena floculación, es que al estar libre el oxígeno negativo del polímero zwitteriónico, forma enlace puente de hidrógeno intramolecular favoreciendo la compactación de la cadena polimérica, y que su viscosidad reducida sea pequeña, por lo cual realiza menos del 10% turbidez removida.

A valores de pH mayores de 4, los tres polímeros presentan la densidad de carga superficial negativa, indicando que la superficie de la macropartícula está rodeada por iones negativos que pueden ser  $^-OH$  o  $^-OAc$ . Resultado que se propuso en el estudio de floculación.

Observamos que el ZW III adquiere la  $\sigma = 0$  a pH= 6.5, indicando que a este grado de acidez, el polímero se encuentra en el punto de neutralidad, donde las cargas positivas y negativas se encuentran en igual número.

El ZW II, alcanzaría la neutralidad a pH = 8.3, dándonos la información de que se utilizó mayor cantidad de hidróxido para neutralizar las cargas positivas tanto del polímero como del ácido acético.

A pH mayor de 6.5 para ZW III y de 8.3 para ZW II, el valor de la densidad de carga superficial es positiva y por ende la carga del polímero es negativa debido a que el oxígeno del grupo N-óxido está libre.

De la bibliografía se obtuvo la siguiente información:<sup>22</sup>

a) La floculación por neutralización de la carga es efectiva, cuando el polielectrolito es de bajo peso molecular y alta densidad de carga superficial, y es puesto en contacto con la materia que contenga partículas con carga opuesta. En este caso, la cadena del polímero no tiene que extenderse para realizar la floculación.

b) La floculación por puenteo es efectiva cuando un polielectrolito de alto peso molecular y baja densidad de carga superficial, es colocado en una solución concentrada de materia, las partículas hacen que la cadena del polímero se extienda facilitando que se una a varias partículas al mismo tiempo.

c) El mecanismo por puenteo produce flóculos mecánicamente más fuertes y grandes, que los que se forman por neutralización de carga.

d) La presencia de enlaces puentes de hidrógeno intermoleculares del tipo agua-polímero, provocan que la aglomeración en el polímero disminuya, que la cadena polimérica se expanda y aumente su viscosidad. En el caso contrario, cuando no existe el puente de hidrógeno, se favorece la interacción intramolecular polímero-polímero, favoreciendo la formación de una conformación compacta.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis, acusaron que el peso molecular de ZW II y ZW III, es más grande que el de N-EtBr.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, consideramos que los polímeros zwitteriónicos realizan la floculación a través del proceso de puenteo, cuando su densidad de carga superficial es positiva

Por otro lado, el polímero catiónico con bajo peso molecular, lleva a cabo la floculación mediante el mecanismo de neutralización de carga, cuando su carga superficial sea positiva y en alto número.

En ambos casos, la floculación se origina cuando existe la interacción entre las cargas positivas del polímero y las cargas negativas de la materia suspendida en las aguas residuales, formando flóculos que sedimentan dejando el agua limpia,

Recordemos que el polímero obtiene carga positiva en su superficie cuando el grado de acidez del polímero es bajo, con esto se explican los altos porcentajes de turbidez removida a  $\text{pH}=2.5$

#### 4.2 FORMACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN ENTRE CATIONES METÁLICOS Y POLÍMERO N-ÓXIDO, ENTRE UN PRECURSOR Y UN IÓN METÁLICO

El agua dulce es contaminada por el hombre con desechos que contienen residuos tanto orgánicos e inorgánicos como con microorganismos. El tipo, composición y cantidad de los desechos, dependen de la fuente de donde proceden, ya sea de uso urbano, agrícola o industrial. El agua contaminada resultante también llamada agua residual, regularmente muestra cierto grado de turbidez y olor desagradable.

Algunos de los contaminantes provenientes de estas fuentes son los cationes metálicos de la primera serie de transición, que son tóxicos al ser humano y al medio ambiente, estas aguas deberían ser almacenadas en un recipiente y lugar especial, de tal manera que el hombre no respire los volátiles que contienen, ni tenga contacto con ellas en la piel.

El almacenamiento de aguas contaminadas, generaría los siguientes problemas:

- el número y el área necesaria para colocar los recipientes
- necesidad de grandes cantidades de agua dulce
- probabilidad de derrames en los sitios de almacenamiento
- infiltración en la tierra cuando los recipientes se perforan
- contaminación de mantos acuíferos
- contacto con los humanos

Como podemos ver, su almacenamiento no es una buena solución, ya que en un futuro inmediato, se convertiría en un problema de grandes magnitudes al contaminar la tierra y a los humanos.

Como parte de este trabajo de investigación, se propuso usar el proceso de floculación y de complejación para limpiar aguas residuales con la mínima dosis de polímero, para abatir el tiempo y el costo del tratamiento.

El polímero zwitteriónico tipo N-óxido ( $N^+ \rightarrow O^-$ ) presenta la característica de ser una base de Lewis y de un ligando, lo que le permite unirse con los iones metálicos (ácidos de Lewis), para formar complejos metálicos estables.

La propuesta esta fundamentada en los resultados de trabajos realizados tanto con compuestos de bajo peso molecular como con diferentes estructuras poliméricas que comprendían al grupo N-óxido, para formar complejos metálicos de transición.

Nasrallah estudió la interacción de poli(2-vinilpiridina 1-óxido) con el Hg(II) (32). Sato et al. complejaron al poli(dimetilaminoetilmetacrilato N-óxido) con Cu(II), Zn(II) y Co(II), la reacción de complejación la realizaron en metanol, que es un disolvente tóxico al ser humano.<sup>31</sup>

Luneau et al. formaron compuestos de coordinación con el birradical biperidina y fenantrolina N-óxido N-oxyl y Cu(II) o Ni(II).<sup>33</sup> Mizutani et al. obtuvieron el complejo entre la tetrafenilporfirina N-óxido y el Fe(III).<sup>34</sup>

Antolovich et al. estudiaron la formación de complejos con N-N'-bis(2-N,N-dimetilaminoetil)piridin-2,6-dicarboxamida 1 óxido y Cu(II).<sup>110</sup>

Jin et al. obtuvieron complejos entre piridina N-óxido (pyo) y cobalto(II) o Zn(II).<sup>111</sup> Blake et al. sintetizaron complejos metálicos entre el macrociclo derivado del N-óxido de piridina con los cationes, Mn(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II).<sup>112</sup>

Wood preparó compuestos que están formados por un complejo catiónico del tipo  $[M(C_5H_5NO)_6]^{+2}$  que están neutralizados por iones perclorato, con fórmula general  $[M(C_5H_5NO)_6] (ClO_4)_2$ .<sup>113</sup>

Jiang et al. sintetizaron complejos del tipo  $[Na_3Co_4(\mu_3-O)_2-(mpo)_8(DMF)_4]Br \cdot 2DMF$  con cobalto (I) con 2-mercaptopiridina N-óxido (mpo) como ligando.<sup>114</sup>

La mayoría de los iones metálicos que se utilizaron en estos trabajos, son iones que se encuentran presentes en aguas de desecho y son especificadas sus concentraciones máximas permitidas en las Normas Oficiales Mexicanas, debido a que se consideran como tóxicos al hombre y al medio ambiente.

Sato et al. emplearon el poli(dimetilaminoetilmetacrilato N-óxido) que es el mismo ligando que usamos en el desarrollo de esta tesis, solo que ellos llevaron a cabo la reacción de complejación con los metales Cu(II), Co(II) o Zn(II) en metanol.<sup>31</sup> La diferencia entre su trabajo y el de nosotros es el disolvente utilizado, en nuestro caso fue el agua y el estudio de la estabilidad de los complejos formados. Se utilizó el agua como disolvente, debido a que la reacción para obtener los compuestos de coordinación se debe desarrollar en aguas residuales, donde se encuentran los iones metálicos, generados principalmente en la industria de pinturas, automotriz, de curtiduría, de baños electrolíticos, entre otros.

Los cationes metálicos que se utilizaron para cumplir el objetivo particular planteado en esta sección de estudiar al polímero N-óxido como ligando, son Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Fe(III), Cr(VI), Zn(II), As(III).

Se empleó una solución de  $\text{Cr}(\text{Cl})_3$ , a la cual se le agregó el polímero zwitteriónico ZW VIII ( lote único) que fue sintetizado y purificado pasándolo sólo una vez por resina. También se aplicaron los polímeros zwitteriónico ZW IV y ZW V en el estudio con los otros metales, ya que tiene los grupos N-óxidos con menor cantidad de acetato de sodio, de tal manera que el oxígeno del grupo  $\text{N}^+ \rightarrow \text{O}^-$  pueda usar un par de electrones libres para formar el enlace covalente coordinado con los metales.

Como el polímero precursor tiene un átomo de nitrógeno con un par de electrones libre, suponemos que puede actuar también como ligando. Para tal efecto, se realizó el estudio al poner en contacto el polímero precursor con una solución de Zn (II). En aguas residuales provenientes de la industria de curtiduría, se utilizó el ZW IV para la limpieza de las mismas.

#### 4.2.1 Cromo (III) con ZW VIII

En este caso se usó esta pareja metal-polímero para investigar si se forma un compuesto de coordinación entre ellos

Se realizó el monitoreo de la formación del complejo por el seguimiento de los espectros electrónicos en función del tiempo, en la figura 4.10 se muestran los espectros electrónicos de la sal cloruro de cromo (III), y del compuesto de coordinación formado.

Como se puede observar los espectros presentan una banda en el ultravioleta a longitud de onda menor de 200 nm y dos bandas en la región visible una en 627 nm y la otra en 440 nm, que son atribuidas a las transiciones d-d propias del cromo (III). Las dos bandas de absorción a longitud de onda más grande, conforme el polímero ZW VIII se une al metal, se desplazan hacia 581 nm y 412 nm que son de longitud de onda menor o mayor energía (efecto hipsocrómico) y podemos ver que existe distorsión la trayectoria original presumiblemente por un efecto hipercrómico (aumento en su intensidad).

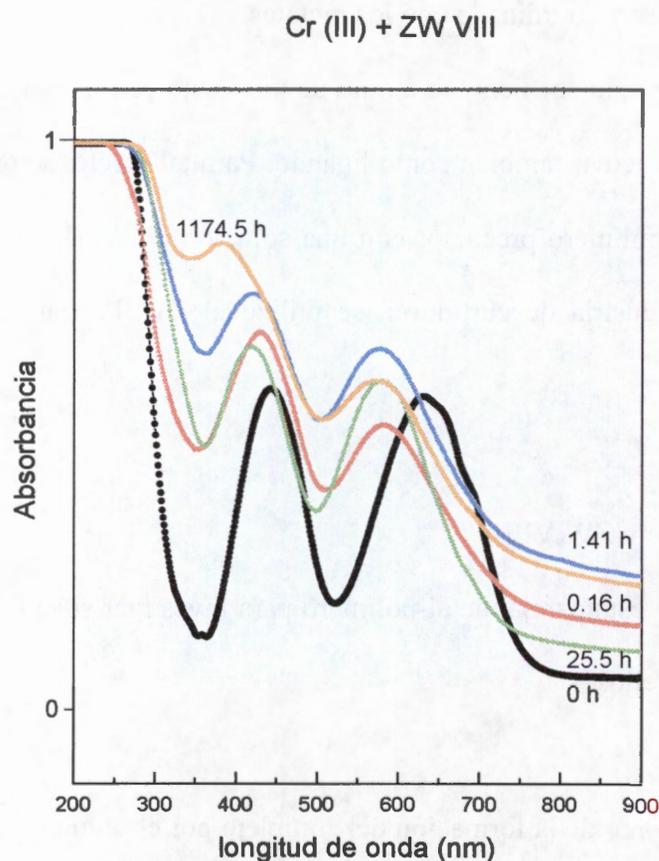


Fig. 4.10 Espectros UV-Vis de la formación del complejo entre Cr(III) + ZW VIII a diferentes tiempos

Este resultado nos indica que el polímero zwitteriónico tipo N-óxido es un ligando que provoca que la barrera energética  $10Dq$  aumente, debido a esto, un electrón del catión debe absorber mayor cantidad de energía para que pase del nivel  $t_{2g}$  al nivel  $e_g$ .

De acuerdo con el acoplamiento espin-órbita el Cr (III) como ión libre tiene una configuración  $d^3$  y posee un estado fundamental  $^4F$  con los términos adicionales  $^4P$ ,  $^3H$ ,  $^2G$ ,  $^2F$ ,  $^2D$  y  $^2P$ . Cuando el Cr(III) forma parte del complejo en un arreglo octaédrico, el término  $^4F$  se desdobra en tres términos que son el  $^4A_{2g}(F)$ , el  $^4T_{2g}(F)$  y  $^4T_{1g}(F)$ , siendo el término  $^4A_{2g}$  el de menor energía. Existe otro término cuadruplete término  $^4T_{1g}$  proveniente del término cuadruplete  $^4P$  del ión libre que no se desdobra en presencia de campo de los ligandos. A partir del término base cuadrupete  $^4A_{2g}$  se llevan a cabo tres transiciones en las que no cambia la multiplicidad, que son las siguientes:

- a)  $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$  aparece en 627 nm para el ión libre, y en 581 nm para el complejo, es de menor energía
- b)  $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(F)$  aparece en 440 nm para el ión libre y en 412 nm para el compuesto de coordinación y es de energía intermedia
- c)  $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$  se encuentra oculta por una banda de transferencia de carga, y aparece en la región del ultravioleta.

Conforme pasa el tiempo la banda de transferencia de carga no se desplaza, mientras que las de 581 nm y de 412 nm pasan ahora a 573 nm y 383 nm respectivamente, además de la distorsión de las curvas. Estos resultados sugieren que la formación del enlace covalente

coordinado  $M \leftarrow O$  es lento, el oxígeno negativo del grupo N-óxido del polímero, sí se une al metal formando el complejo correspondiente, que es estable.

#### 4.2.2 Cobre (II) con ZW IV

El estudio se realizó, aplicando la espectroscopia UV-Vis, se obtuvo el espectro de  $CuCl_2$  en agua, y de la solución cuando se agregó el ZW IV a diferentes tiempos.

En la figura 4.11 se muestran los espectros obtenidos, donde vemos que el espectro del cobre en agua recién preparada, muestra sólo una banda ancha en la región del visible, que tiene su máximo en 816 nm y representa la transición electrónica del tipo d-d. Además, se aprecia que tiene una banda a una longitud de onda menor de 300 nm que indica que existe una transferencia de carga electrónica de alta energía.

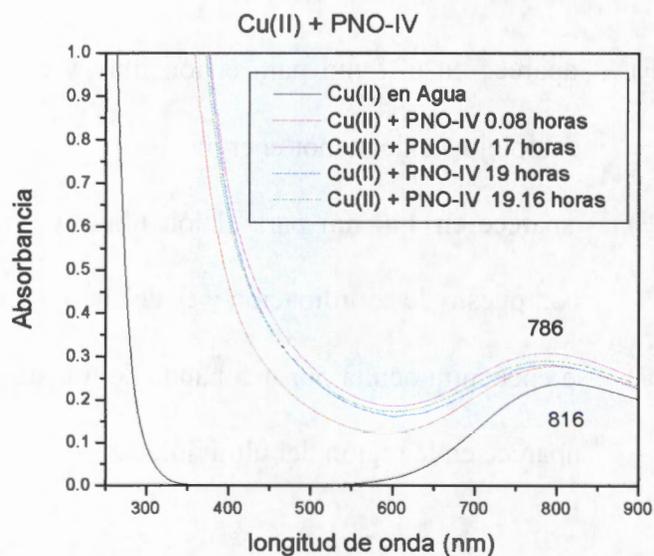


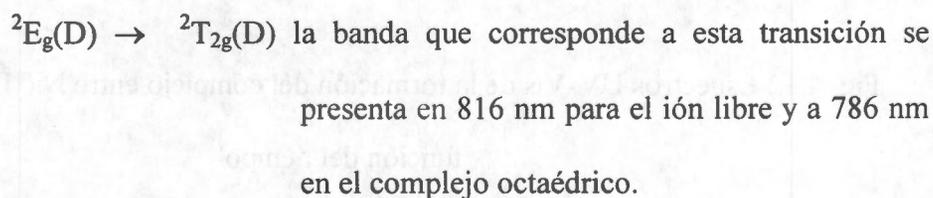
Fig. 4.11 Espectros UV-Vis de la formación del complejo entre Cu (II) + ZW IV como función del tiempo

Este resultado está de acuerdo a la información que se tiene ya que el ión Cu(II), tiene una configuración electrónica que termina en  $d^9$ , y si consideramos que se encuentra en un arreglo octaédrico, el diagrama de energía nos permite ver que tiene un orbital eg semilleno, donde puede colocarse un electrón que absorba la cantidad de energía suficiente para pasar del nivel  $t_{2g}$  al nivel eg. La transición se lleva a cabo al inicio de la región del IR cercano y se representa por una banda de absorción con un máximo en 816 nm.

Cada espectro de la solución con polímero ZW IV a diferentes tiempos, también tiene una sola banda con un máximo en 786 nm. Esto nos indica que la transición d-d se realiza a mayor energía con respecto a la del compuesto original (efecto hipsocrómico). Los espectros donde está presente el polímero muestran una banda de transferencia de carga en la región del ultravioleta que, conforme pasa el tiempo, se desplaza a longitud de onda mayor y por consiguiente a menor energía.

Con estos resultados podemos señalar que el polímero zwitteriónico N-óxido, actúa como ligando, al unirse al ión metálico Cu(II), a través del enlace covalente coordinado.

Considerando el acoplamiento espin-órbita, el ión libre Cu (II) tiene una configuración  $d^9$  a la cual le pertenece un estado fundamental  $^2D$ , y en un arreglo octaédrico se desdobra en los términos  $^2E_g$  y  $^2T_{2g}$ , siendo el de menor energía el  $^2E_g$ , de acuerdo a la multiplicidad, sólo se lleva a cabo una transición que es:



### 4.2.3 Níquel (II) con ZW V

En este caso se usó el  $\text{NiCl}_2$  y el ZW V puro. Se obtuvo de la solución correspondiente, el espectro antes y después de adicionar el polímero ZW V, las trayectorias se encuentran agrupadas en la figura 4.12. El espectro que corresponde a  $\text{NiCl}_2$  solo, presenta una banda en la región del ultravioleta que corresponde a una longitud de onda pequeña, además, se puede apreciar que tiene una señal en el intervalo de 350 a 450 nm que se adjudica a la transición d-d. Las otras soluciones con ZW V, en su espectro presentan una señal en 393 nm, en el inicio de la zona del visible.

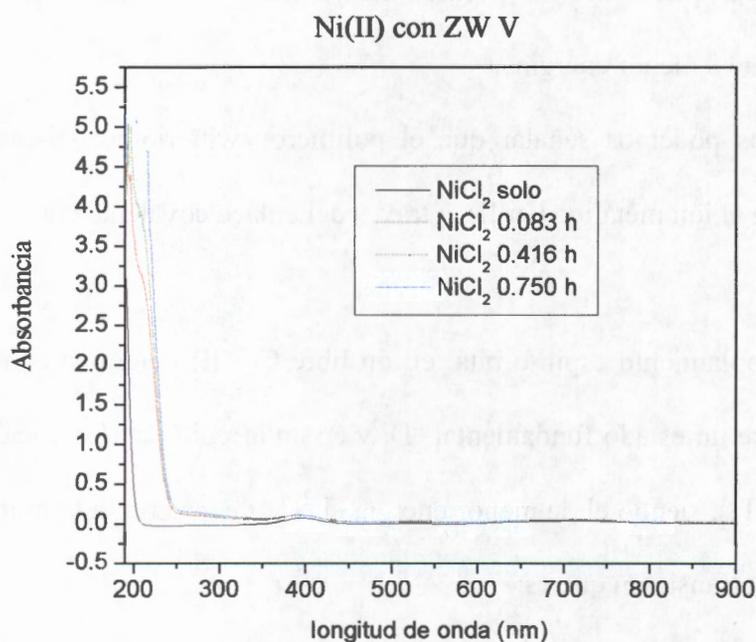


Fig. 4.12 Espectros UV-Vis de la formación del complejo entre Ni(II) con ZW V como función del tiempo

Por su configuración electrónica, el níquel (II) tiene el orbital  $d^8$ , y si consideramos que tiene una geometría octaédrica, el diagrama de niveles de energía de campo cristalino, los orbitales  $e_g$ , están semillenos, permitiendo que exista una transición y desarrolle una banda en la región del visible.

Para poder apreciar mejor el comportamiento de esta banda en todos los espectros, se realiza un cambio en la escala de la ordenada, el resultado se presenta en la figura 4.13. En ella se pueden distinguir que son tres bandas bien definidas las que se encuentran en la región del visible y no sólo una.

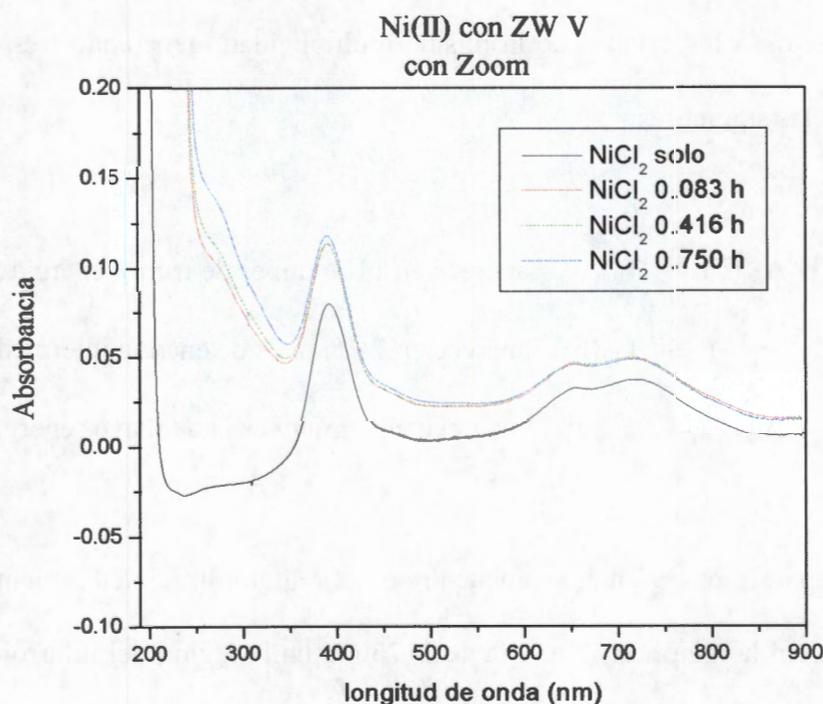


Fig. 4.12 Espectros de la formación de Ni (II) con ZW IV como función del tiempo a escala reducida

La presencia del polímero iónico no desplaza las bandas de absorción en la longitud de onda. El efecto más tangible, es que aumenta la absorbancia de las bandas cuando está presente el ligando, pero no por el aumento en la concentración del complejo, sino por la distorsión de las señales, lo que nos indica que el polímero, se une al metal.

Considerando el acoplamiento espín-órbita, el ión libre Ni (II) tiene una configuración  $d^8$ , que tiene el término  $^3F$  como estado fundamental y los términos de campo cristalino para un arreglo octaédrico de él son  $^3A_{2g}$ ,  $^3T_{1g}$  y  $^3T_{2g}$ ; mientras que el término de igual multiplicidad que es el  $^3P$  se desdobra en un sólo término que es el  $^3T_{1g}(P)$ .

De acuerdo al diagrama de Tanabe-Sugano, del estado  $^3A_{2g}(F)$  se lleva a cabo la transición del electrón a los estados de la misma multiplicidad, generando tres bandas de absorción que son las siguientes:

- a)  $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$  aparece en 1176 nm es de menor energía
- b)  $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$  aparece en 740 nm es de energía intermedia
- c)  $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$  aparece en 395 nm es la de mayor energía

La banda que aparece en 395 nm, se encuentra en la región ultravioleta, mientras que la de 740 nm lo hace en la región visible, y la de 1176 nm en la región del infrarrojo cercano, por lo que no se observa en el espectro electrónico obtenido.

#### 4.2.4 Hierro (III) con ZW IV

Los reactivos utilizados fueron el  $\text{FeCl}_3$  y el polímero ZW IV. Al hierro (III) le corresponde una configuración con un orbital  $d^5$  y, si consideramos que tienen una geometría octaédrica, el desdoblamiento de los orbitales  $d$ , dependerá de sus propiedades magnéticas.

Podemos observar en la figura 4.14 el espectro UV-Vis del hierro solo y cuando está presente el polímero N-óxido, es difícil definir donde se encuentran los máximos de las bandas, ya que su trayectoria es continua y todas aparecen en la región del ultravioleta.

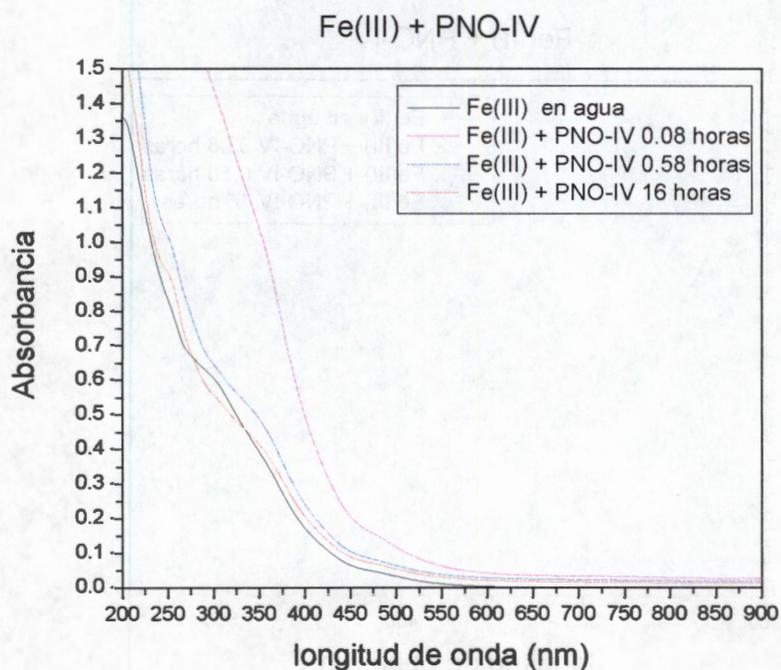


Fig. 4.14 Espectros de la reacción de Fe(III) con ZW IV como función del tiempo

Donde se aprecia que a las 0.08 h se forma una banda muy ancha que inicia en 450 nm y sube hasta presentar un hombro en 350 nm, cuando se une el polímero al ión metálico.

La anchura de banda nos indica que es debida a una transferencia de carga y que enmascara a las bandas esperadas, esta banda obviamente no permite observar las transiciones d-d de campo cristalino, que estando prohibidas por la mecánica cuántica son mucho más débiles.

Con el objetivo de tener más información sobre los espectros, se realiza un cambio en la escala de la abscisa, obteniéndose el juego de espectros que se muestran en la figura 4.15.

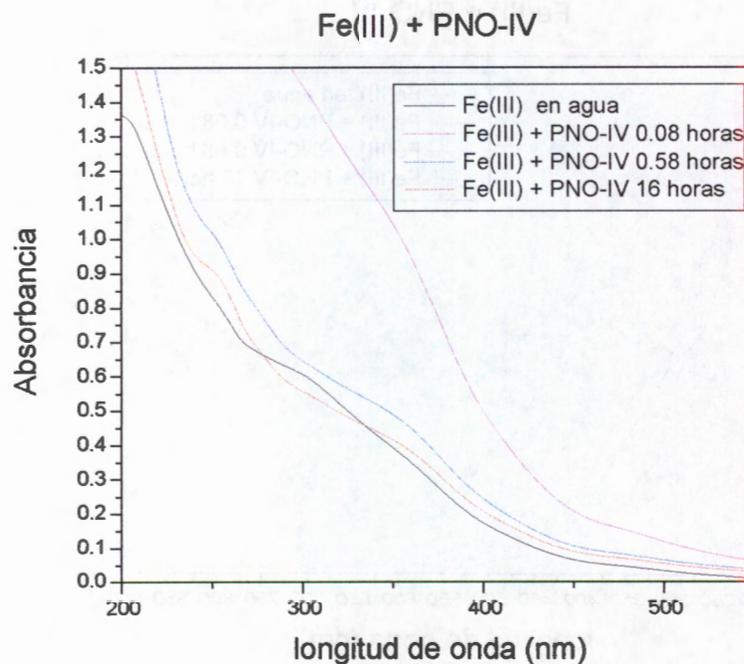


Fig. 4.15 Formación del complejo entre Fe(III) con ZW IV como función del tiempo

De donde se pueden apreciar mejor los espectros obtenidos a 0.58 h y 16 h, en los cuales aparecen tres hombros a diferente longitud de onda, que son considerados como tres transiciones electrónicas. Por la posición en la que aparece la bandas de absorción en el espectro a 0.58 h y 16 h, se considera que son debidas a transiciones d-d con una energía relativamente alta, indicándonos que el complejo formado es muy probablemente de campo fuerte.

En el espectro a 0.058 h, el grupo  $N^+ \rightarrow O^-$  se acerca al ión metálico en una trayectoria diferente a la que esta establecida en la geometría octaédrica, generando un producto cinético. Conforme pasa el tiempo los ligandos se reacomodan en su estructura, dando un producto termodinámico más estable.

Considerando el acoplamiento espin-órbita, el Fe (III) como ión libre tiene una configuración  $d^5$  y le corresponde un estado fundamental  $^6S$  y entre otros estados excitados un doblete  $^2I$ . Cuando el hierro (III) es el átomo central del complejo en un arreglo octaédrico, el término  $^2I$  se desdobla en los términos  $^2A_{1g}$ ,  $^2A_{2g}$ ,  $^2E_g$ ,  $^2T_{1g}$  y  $^2T_{2g}$ .

De acuerdo al resultado de que las transiciones se llevan a cabo en la región del ultravioleta y son consideradas de campo fuerte, entonces, ahora el estado fundamental es el término  $^2T_{2g}$  que proviene del término doblete  $^2I$ , Por lo tanto las transiciones permitidas serían tres y son las siguientes:

- a)  $^2T_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$  es el hombro que aparece en 350 nm y es la de menor energía
- b)  $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$  es el hombro que aparece en 250 nm y es la de energía intermedia
- c)  $^2T_{2g} \rightarrow ^2A_{1g}$  es el hombro aparece cerca de 200 nm y es la de mayor energía

## 4.2.5 Plomo (II) con ZW IV

Se usó la sal  $\text{PbCl}_2$  y el polímero ZW IV en este estudio. El Pb pertenece al bloque de los metaloides y a la familia IV A, en el estado de oxidación de +2, en su configuración electrónica tiene el orbital  $5d^{10}$  que está lleno, por lo que no existe transición del tipo d-d en la región del UV-Vis.

Se realizó el seguimiento de la interacción entre el Pb(II) y el polímero ZW IV, en función del tiempo. El espectro obtenido a diferentes tiempos se muestra en la figura 4.17.

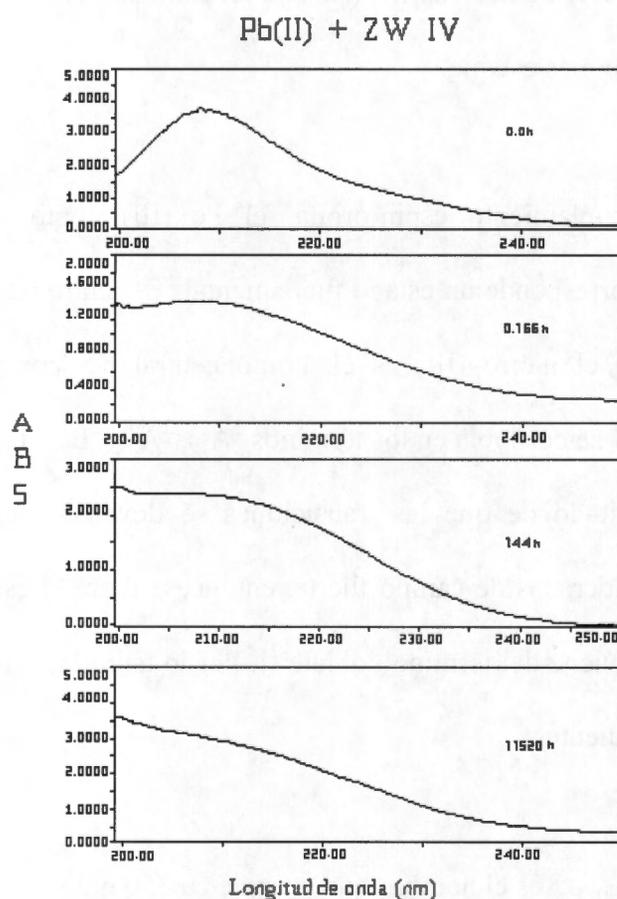


Fig. 4.17 Espectros UV de la unión entre el Pb(II) con ZW IV como función del tiempo

En el espectro de Pb solo a  $t=0$ , podemos observar una sola banda de absorción cuyo máximo aparece cerca de 210 nm en la región del ultravioleta, que es atribuida a una transferencia de carga de tipo ligando-metal o de tipo contrario, donde el ligando puede ser el ión cloruro.

En la presencia del polímero ZW IV después de 0.166 h, la banda original sufre una deformación, de tal manera que pierde el máximo y su absorbancia disminuye de 33.5 a 1.4. Mientras que el valor de la absorbancia en 190 nm disminuye en menor cantidad al pasar de 1.8 a 1.4.

Conforme pasa el tiempo, ahora a 144 h de contacto, el valor de la absorbancia a 190 nm aumenta de 1.4 a 2.5, la explicación a este hecho, es que se genera una nueva absorción de mayor energía a longitud de onda menor de 190 nm que debe ser debida a una transferencia de carga entre el  $N^+ \rightarrow O^-$  y el ión  $Pb^{+2}$ .

De tal manera que a más de 11000 horas de reacción, se puede apreciar que existe una sola banda que esta muy extendida, lo que nos indica que ahora el polímero N-óxido es un ligando que participa en la transferencia de carga con el ión metálico, y para que se realice el sistema necesita absorber mucha energía.

#### 4.2.6 Cobalto (II) con ZW IV

Para este estudio utilizó la sal acetato de cobalto(II) y el polímero ZW IV. Los compuestos de coordinación con cobalto (II), regularmente presentan en su espectro UV-Vis poca resolución, de tal manera que muestra bandas que se traslapan, por lo que la asignación de ellas es difícil. En la figura 4.16, se muestra el espectro electrónico de cobalto (II) en la presencia del polímero zwitteriónico ZW IV a diferentes tiempos.

Podemos apreciar que existen 4 bandas de absorción en la región del visible, de las cuales están agrupadas en dos parejas y a su vez se encuentran traslapadas. En el espectro del cobalto solo podemos considerar que no existe transición alguna en la región del ultravioleta.

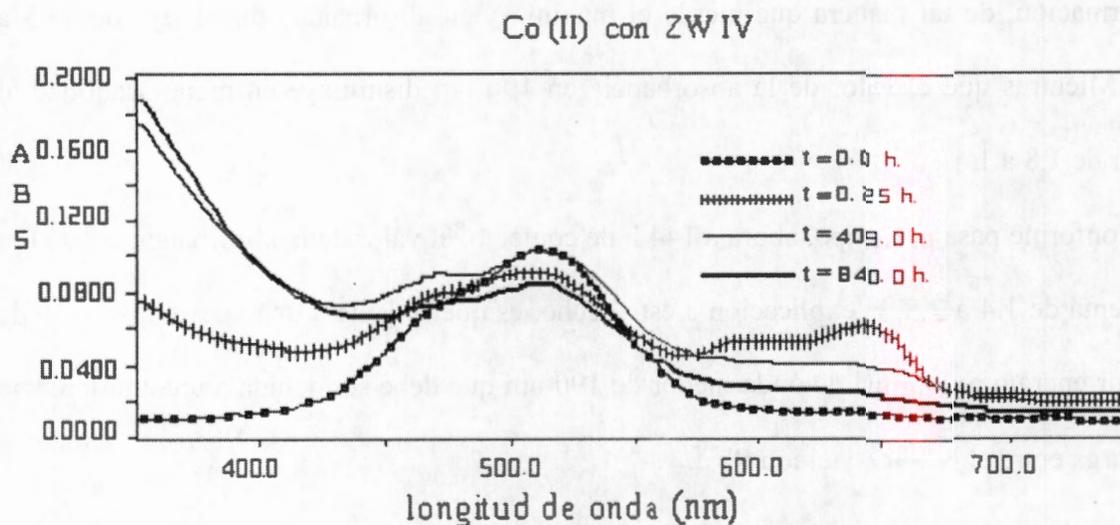


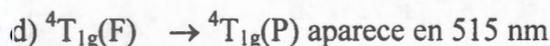
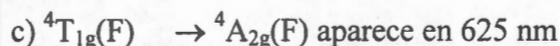
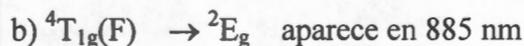
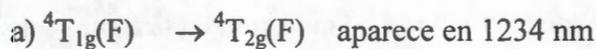
Fig. 4.16 Espectros de la formación reacción de Co(II) con ZW IV como función del tiempo

Del espectro a diferentes tiempos, podemos ver que la solución sin polímero presenta dos bandas traslapadas, el máximo de absorbancia para cada señal se encuentra en 511 nm y 458 nm. A los 15 minutos de poner en contacto la solución de cobalto con el polímero N-óxido, su espectro correspondiente, nos indica que se forman dos bandas más que también se encuentran traslapadas y aparecen en 645 nm y en 590 nm, pero al pasar 15 días, desaparecen y se detecta que existe una transición nueva, que proponemos sea debida a la unión del polímero N-óxido con el ión metálico y aparece a mayor energía en la región del ultravioleta debida a la transferencia de carga.

Este resultado nos da indicios de que se une el polímero al catión generando un producto cinético, pero al pasar varios días se forma un producto termodinámico.

La aparición de las bandas en 650 y 590 también lo reportó Sato, pero él no explica si se mantiene o desaparecen con el tiempo.<sup>31</sup>

Considerando el acoplamiento espín-órbita, el Co (II) en el complejo octaédrico tiene una configuración  $d^7$ , le corresponde un estado fundamental  $^4F$  que se desdobra en los términos  $^4T_{1g}(F)$ ,  $^4T_{2g}(F)$  y  $^4A_{2g}(F)$ , siendo el término  $^4T_{1g}(F)$  el de menor energía de donde pueden pasar los electrones a los estados de la misma multiplicidad, generando cuatro bandas de absorción debidas a las siguientes transiciones electrónicas.



Las transiciones a) y b) no aparecen en la figura 4.16, ya que se corrió los espectros hasta 750 nm, pero ambas bandas se encuentran cerca del infrarrojo siendo de baja energía. Las bandas que se encuentran traslapadas y aparecen en 645nm y en 590 nm, se adjudican a la transición dada en el inciso c), mientras que las dos bandas se encuentra en 511 nm y 458 nm se considera que son generadas por la transición que corresponde al inciso d).

La transición de la cual la banda de absorción se forma en la longitud de onda menor de 190 nm, es adjudicada a una transición de mayor energía y proponemos que se deba a una transición  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^2T_{1g}(G)$  que requiere mucha energía.

La aparición de la banda en 350 nm, nos indica que existe transferencia de carga ligando-metal o metal-ligando, entre el polímero ZW IV y el ión Co (II).

#### 4.2.7 Cromo Cr (VI) con ZW 56

Como fuente del  $\text{Cr}^{+6}$  se utilizó el dicromato de potasio y en este estudio se usó el polímero ZW 56, que es el polímero lavado exhaustivamente con agua desionizada hasta llevarlo a  $\text{pH} = 5.6$ .

La solución de dicromato de potasio se pone en contacto con el ZW 56, el espectro obtenido en la región del ultravioleta, antes de adicionar el polímero y el obtenido después de añadir el polímero a diferentes tiempos, se muestran en la figura 4.18.

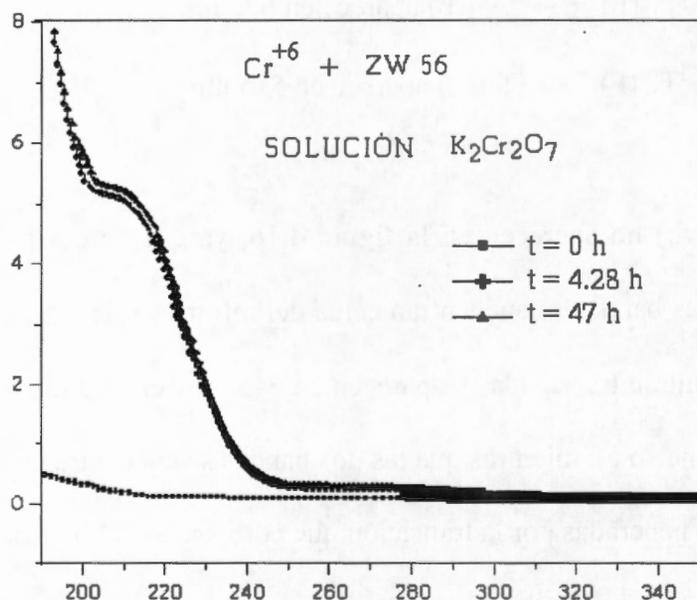


Fig. 4.18 Espectros de Cr (VI) con ZW 56 como función del tiempo

De donde vemos que el espectro que desarrolla el cromo (VI) y corresponde a  $t = 0$ , presenta una trayectoria casi lineal con una absorbancia muy baja con respecto a la de los otros espectros. Pero se alcanza a distinguir una banda de absorción que inicia en 210 nm.

En los espectros que corresponden a  $t = 4.28$  h y 47 h de contacto entre el cromo (VI) y el polímero, se visualizan dos señales, una a longitud de onda menor de 190 nm y otra en forma de hombro en 210 nm.

Se decidió hacer un cambio de escala disminuyendo la absorbancia y aumentando la longitud de onda, para poder apreciar la trayectoria de cada espectro, los resultados se aparecen en la figura 4.19.

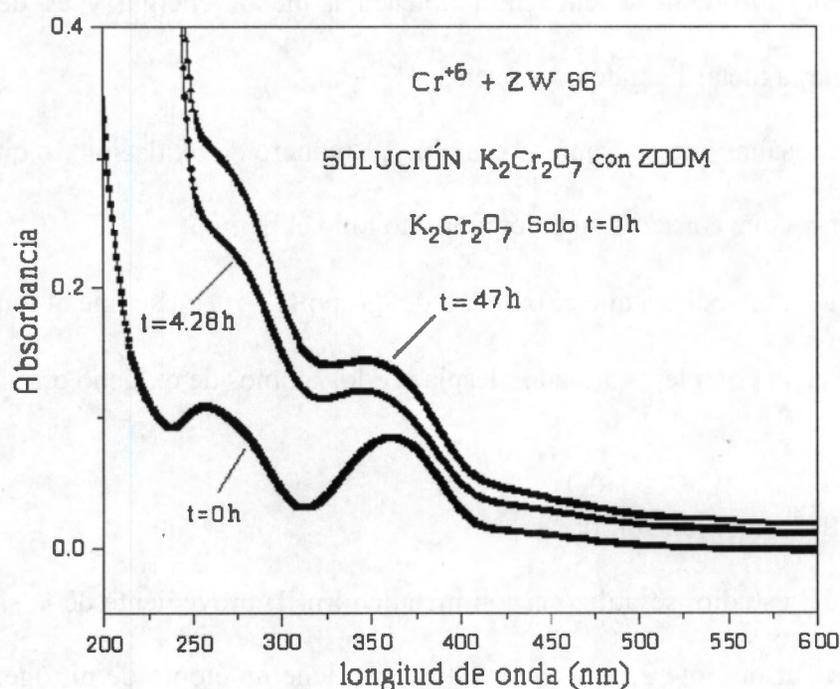


Fig. 4.19 Espectros de Cr(VI) con ZW 56 como función del tiempo a menor absorbancia

Podemos ver que en todos espectros aparecen tres bandas en la región del ultravioleta, que se describen a continuación. El espectro del Cr (VI) sin polímero presenta una banda a longitud de onda menor de 190 nm, una en 264 nm y otra en 367 nm.

En la configuración electrónica del cromo (VI) aparece el orbital  $3d^0$ , motivo por el cual no pueden existir transiciones electrónicas del tipo d-d, por lo que la presencia de las bandas es debida a una transferencia de carga metal-enlace  $\pi$  (d-pi), o viceversa.

La presencia del ligando ZW 56, motiva que las dos de las señales de mayor energía del cromo (VI), se desplacen a longitudes de onda menores apareciendo en 254 nm y 350 nm, respectivamente, pero su trayectoria se distorsiona al aumentar la absorbancia en ciertas regiones, la banda en 254 nm se convierte en un hombro. También vemos que la absorción que originalmente aparecía en longitud de onda menor a 190 nm, se desplaza hacia 250 nm, ahora, la banda de absorción se encuentra ubicada a menor energía y es debida a la transferencia de carga metal-ligando o viceversa..

Es importante resaltar que el cromo no cambia de número de oxidación, lo que se pudo ver a simple vista, ya que conserva su color amarillo todo el tiempo.

Estos resultados nos indican que el oxígeno del grupo  $N^+ \rightarrow O^-$  si se une al ión cromo, y presumiblemente en el complejo formado, desplaza a los átomos de oxígeno originales.

#### 4.2.8 Zinc Zn(II) con Precursor lote 2

En esta parte del estudio, se utilizó el ión metálico Zn(II) proveniente de la sal  $ZnCl_2$  y el polímero precursor del lote 2, que en su estructura tiene un átomo de nitrógeno con un par de electrones libres que le confiere propiedades de ligando, nucleófilo y de base de Lewis. En nuestro esperamos actué como ligando.

En la figura 4.20 aparece el espectro de Zn(II) sin polímero y el espectro de la mezcla Zn(II) con polímero precursor lote 2 a tiempos diferentes, con el objetivo de visualizar si existe la formación de enlace covalente coordinado entre el ligando y el Zn(II).

Como el Zn (II) tiene una configuración  $d^{10}$ , no puede llevar a cabo transiciones electrónicas del tipo d-d, que aparezcan en la región del visible, hecho que se confirma en la figura 4.20.

En el espectro de Zn(II) solo, se puede apreciar que existe una transición a longitud de onda menor de 200 nm, que se le considera como una transferencia de carga de alta energía.

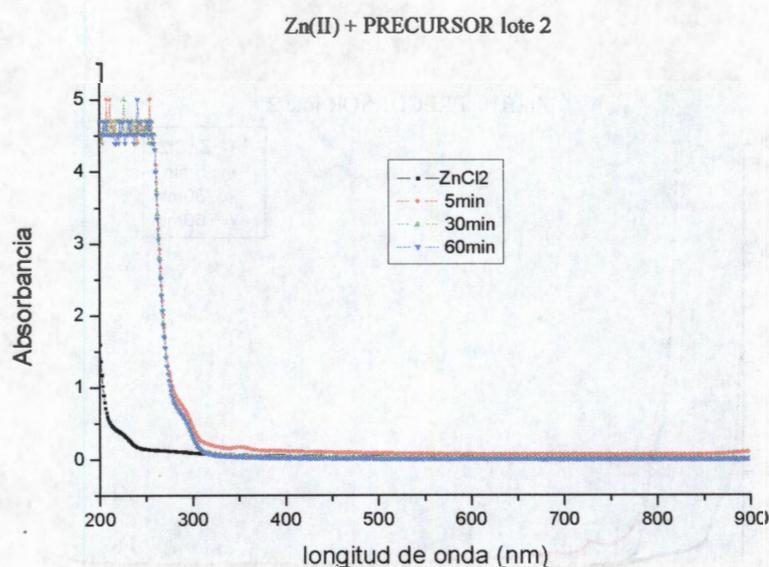


Fig. 4.20 Espectro UV-Vis de Zn(II) con PDMAEMA lote 2, como función del tiempo

A los 5 min después de que se agregó el polímero precursor PDMAEMA lote 2, se observa un recorrimiento de la banda que aparece en longitud de onda menor de 200 nm, y

ahora aparece en tentativamente en 250 nm. Además, podemos ver la presencia de una banda pequeña en 350 nm y otra en 900 nm, ambas desaparecen a los 30 minutos de haber adicionado el polímero precursor, sin volver a aparecer conforme pasa el tiempo. Lo que nos indica que el complejo formado es un producto cinético.

Se considera que las banda que aparece en la región del Ultravioleta, es debida a la transferencia de carga metal-ligando o ligando metal, que es de alta energía.

Con el objetivo de tener más información sobre los espectros, se realiza un cambio en la escala de la abscisa, obteniéndose el juego de espectros que se muestran en la figura 4.21.

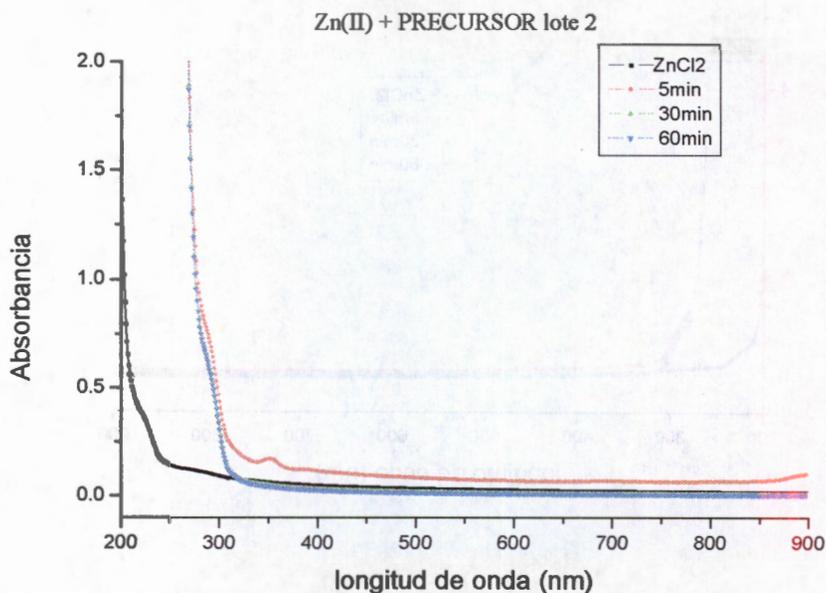


Fig. 4.21 Espectro UV-Vis amplificado, de Zn(II) con PDMAEMA lote 2, como función del tiempo

Donde se aprecia mejor una parte de la banda en 250 nm, presumiblemente generada cuando se une el polímero al ión metálico, indicando que la transferencia de carga entre ellos se realiza a mayor longitud de onda y menor energía, con respecto al Zn(II) solo.

Podemos decir que conforme pasa el tiempo, el compuesto de coordinación que se obtiene es el producto termodinámico y es el más estable, ya que los espectros no presentan variación alguna después de los 30 min.

#### 4.2.9 Cromo Cr (III) en agua residual de curtiduría con ZW V

En el capítulo dos se mencionó, que se utilizó agua residual generada en una industria de curtiduría, que antes y después de la sedimentación presentaba un color verde un poco más oscuro que la solución del  $\text{CrCl}_3$  recién preparada.

En la figura 4.22 se muestran los espectros obtenidos de la solución de  $\text{CrCl}_3$  recién preparada, de la solución de curtiduría antes y después de que se le agregó el polímero zwitteriónico tipo N-óxido ZW V. El que corresponde al de la solución de  $\text{CrCl}_3$  presenta una señal en 627 nm y otra en 440 nm que son debidas a la transición  $d \rightarrow d$ . La solución de curtiduría original presenta dos bandas de absorción en la región del visible una 580 nm y otra 420 nm, que al compararlas con las bandas que presenta el espectro de  $\text{CrCl}_3$ , podemos ver que están desplazadas a mayor energía.

La explicación a este desfaseamiento, es que en la literatura se encontró que el complejo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  desarrolla un espectro UV-Vis que tiene 3 bandas de absorción, una en la región el ultravioleta y dos en el visible, las dos ultimas en 580 nm y la otra en 420 nm, tal

parece que la solución original de curtiduría, se encuentra formado un complejo en el cual existen los dos ligandos, el acuo ( $\text{H}_2\text{O}$ ) que es neutro y el cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) que es aniónico, lo que provoca el color oscuro mencionado anteriormente.

La presencia del polímero zwitteriónico N-óxido ZW V, desplaza a los ligandos acuo y cloruro, ya que las bandas del espectro correspondiente al complejo formado con el cromo (III) y ZW V aparecen en 576 nm y 404 nm, respectivamente. Este proceso se realiza en tiempos largos, generando la distorsión de las bandas de la región del visible y aumentando la intensidad de la banda en la región del ultravioleta.

Es importante señalar que durante el seguimiento de la formación del compuesto de coordinación entre el ZW V y el  $\text{Cr}^{+3}$ , se llevó a cabo el proceso de floculación en la solución, ya que se pudieron observar la presencia de fibras blancuecinas en el fondo de la celda, además la solución quedó de color verde y menos turbia.

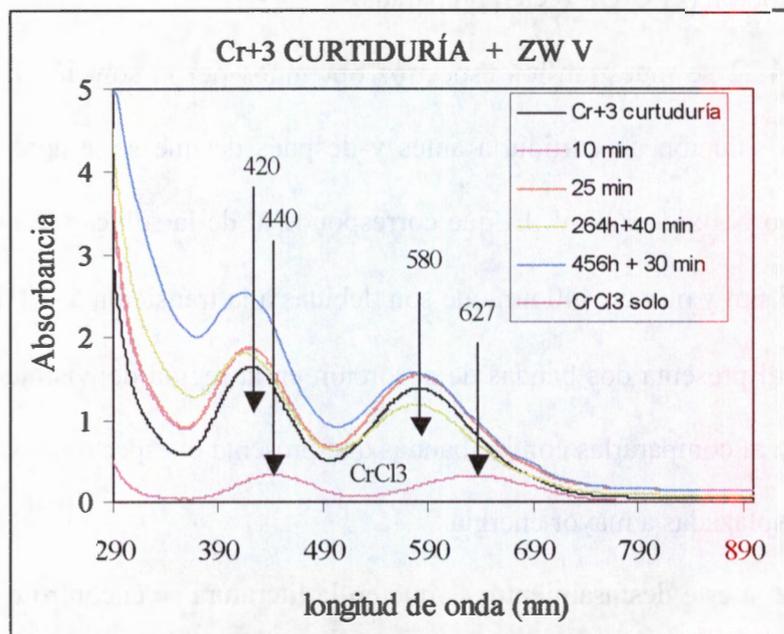


Fig. 4.22 Espectro UV-Vis de Cr(III) de curtiduría con ZW V como función del tiempo

En base a los resultados obtenidos, podemos apreciar que a partir de los 10 minutos de contacto entre el polímero zwitteriónico ZW V, se forma un enlace coordinado entre el ión metálico y el oxígeno perteneciente al grupo N-óxido, pero conforme pasa el tiempo se acomodan en el compuesto de coordinación.

El reacomodo genera que la banda de absorción en la región del ultravioleta aumente de intensidad, mientras que la banda que se encuentra en el intervalo 404 a 420 nm se distorsiona, y la señal en el intervalo de 576 a 580 nm su distorsión es de menor magnitud.

La nueva trayectoria nos indica que las transiciones electrónicas del tipo d-d y por acoplamiento espin-órbita, dejan de ser importantes. Y que se debe a una transferencia de carga entre el ligando ZW V y el ión metálico.

La formación del complejo entre el Cr(III) presente en la muestra de curtiduría y el polímero ZW V, manifiesta el mismo comportamiento que se describió en el apartado 4.2.1 donde se utilizó una solución sintética de Cr (III), hecho que nos confirma la formación del compuesto de coordinación entre el ión metálico y el polímero zwitteriónico  $N^+ \rightarrow O^-$ .

#### 4.2.10 Arsénico (III) con ZW V y con Precursor lote 2

En el caso del arsénico (III), los estudios de la formación de su complejo con el polímero precursor lote 2 y con un polímero N-óxido el ZW V, que se hicieron en forma indirecta en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, donde usaron como fuente del ión metálico una solución sintética de concentración inicial de 1 mg/l.

Recordemos que se emplearon los polímeros Precursor lote 2 y ZW V sin purificar a una concentración de 0.1%, y ZW V purificado a concentración del 0.5%, los resultados se

muestran en la tabla 4.6, donde se indica la dosis del polímero y la cantidad de arsénico residual.

Las condiciones que se aplicaron en la prueba de jarras fueron:

- mezcla rápida a 300 rpm por 10 segundos
- mezcla lenta a 30 rpm por 20 minutos
- sedimentación por 30 minutos.

La concentración de arsénico residual se determinó empleando el equipo Merckoquant, que aplica un método semicuantitativo. En algunos casos se utilizó al  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como coagulante.

Tabla 4.6 Arsénico residual después de adicionar el polímero y/o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Polímero	Dosis de polímero			Dosis polímero + 80 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		
	1 mg/l	3 mg/l	5 mg/l	1 mg/l	3 mg/l	5 mg/l
	Cantidad de arsénico			residual (mg/l)		
Precursor	1.0	1.0	1.0	0.1	0.1	0.1
ZW V impuro	1.0	1.0	1.0	0.0	0.1	0.1
ZW V puro	0.5	1.0	1.0	0.0	0.0	0.1

Podemos observar que en el tiempo que dura la prueba, el polímero zwitteriónico V puro (pasado por resina) y sin sulfato de aluminio, es el que se une al arsénico disminuyendo la cantidad de metal. Pero junto con el sulfato de aluminio, los tres polímeros realizan la

remoción del ión metálico del agua original actúan como agentes de remoción., cuando la cantidad de ZW V impuro y ZW V puro es la mínima se lleva a cabo la remoción total.

#### 4.2.11 FLOCULACIÓN EN LA REDUCCIÓN DE LODOS CON ZW II, ZW III, ZW V Y N-EtBr

En el mismo Instituto se realizaron estudios de remoción de lodos provenientes de la Planta Potabilizadora Los Berros, del sistema Cutzamala, utilizando los polímeros ZW II, ZW III, ZW V impuro, ZW V puro y N-EtBr. El análisis se desarrolló en el equipo de prueba de jarras bajo las siguientes condiciones y los resultados aparecen en la tabla 4.7:

- a) mezcla rápida a 300 rpm por 10 segundos
- b) mezcla lenta a 80 rpm por 3 minutos
- c) sedimentación por 5 minutos

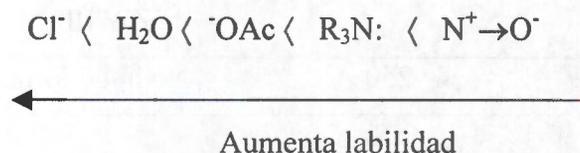
Tabla 4.7 Resultados de formación de flóculos en la reducción de lodos

Polímero	Dosis de polímero (mg/l)	Formación de flóculo
ZW II	350	Flóculo más grande que el de ZW III y ZW V puro
ZW III	300	Flóculo muy ligero
ZW V impuro	250	No hubo formación de flóculo
ZW V puro	225	Flóculo muy ligero menor que el de ZW III
N-EtBr	250	No hubo formación de flóculo

En primera instancia, la cantidad de polímero no fue la misma en todos los casos, por lo que no se puede dar un análisis exhaustivo de estos resultados, pero se puede mencionar que el polímero ZW II tiene mayor número de iones acetato de sodio unidos a él que en ZW

III, como se mostró por las técnicas de FTIR, TGA y RMN protónica y de carbono trece, estos iones le ayudan a formar los flóculos grandes, considerando que en estos casos se utilizó la misma cantidad de ambos polímeros. El hecho de que ZW V impuro y N-EtBr no formaron flóculos, nos indica que los lodos tienen compuestos que tienen carga positiva y no pudieron interaccionar con el ion metálico. La explicación de porque el ZW V puro formó flóculos más ligeros que los formados por ZW III, es que el primero tiene un peso molecular más pequeño, y además, se usó en menor cantidad. Estos resultados nos indica que el polímero ZW V puro, se une al arsénico formando el complejo correspondiente, pero no se realizó su estudio del tipo y de la estabilidad del complejo. De lo anterior se deduce que el peso molecular, la dosis y la inaccesibilidad del grupo N-óxido en el lodo inhibe la formación de los complejos con los iones metálicos.

Tomando en consideración los resultados obtenidos en los estudios de la formación de compuestos de coordinación entre los iones metálicos y los diferentes polímeros zwitteriónicos N-óxido y el polímero precursor, se propone la siguiente secuencia en función de la labilidad de los ligandos utilizados.

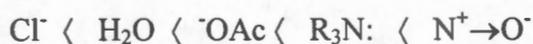


## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

- 1.- La estructura del grupo funcional del polímero iónico en función del pH es determinante en la floculación.
- 2.- El polímero iónico en medio ácido tiene su mayor eficiencia en el tratamiento de aguas residuales.
- 3.- La presencia y cantidad del electrolito externo, Na-OAc, HCl, Na-OH, favorece la extensión de la cadena polimérica.
- 4.- La longitud de la cadena del polímero depende del pH.
- 5.- Los polímeros N-óxido sí floculan.
- 6.- A mayor número de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OAc}^-$ , unidos al polímero N-óxido ofrece mayor viscosidad, mayor expansión de la cadena y mayor floculación.
- 7.- Los polímeros N-óxido sufren la siguiente transición en función del pH:  

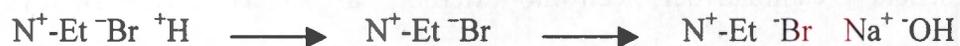
$$\text{N}^+ \rightarrow \text{O-H polication} \leftrightarrow \text{N}^+ \rightarrow \text{O}^- \text{ zwitteriónico} \leftrightarrow \text{N}^+ \rightarrow \text{O}^- \text{ Na}^+ \text{ OH polianión.}$$
- 8.- Los polímeros N-óxido realizan la floculación a través del mecanismo de puentes, cuando su densidad de carga superficial ( $\sigma$ ) es positiva.
- 9.- El polímero zwitteriónico con menor cantidad de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OAc}^-$ , forma compuestos de coordinación con iones metálicos tóxicos al hombre.
- 10.- El polímero precursor forma complejo con un ión metálico.
- 11.- Se propone la siguiente secuencia de labilidad de los ligandos utilizados:



12.- El polímero sal cuaternaria de amonio N-EtBr realiza el mayor porcentaje de floculación

13.- El polímero N-EtBr con bajo peso molecular, lleva a cabo la floculación mediante el mecanismo de neutralización de carga, cuando la carga superficial es positiva y el número de cargas es alto.

14.- El polímero catiónico N-EtBr sufre la transición:

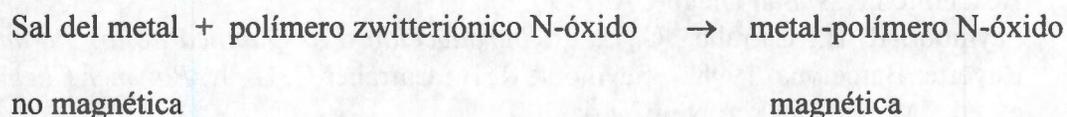


15.- El polímero precursor poli(amina terciaria), el zwitteriónico  $\text{N}^+ \rightarrow \text{O}^-$  y el catiónico  $\text{N}^+-\text{Et}^-\text{Br}$ , en la remoción del arsénico actúan como coadyuvantes de la coagulación.

16.- La unión del grupo  $\text{N}^+ \rightarrow \text{O}^-$  con el ión metálico, genera una transferencia de carga a mayor energía, en todos los compuestos de coordinación formados.

### TRABAJO A FUTURO

- 1.- Determinar el número de grupos de N-óxido que se unen al ión metálico
- 2.- Determinar la geometría que adquieren los complejos metálicos.
- 3.- Verificar si los grupos  $N^+-O^-$  de un mismo polímero forma quelatos
- 4.- Estudiar y analizar el efecto del grupo  $N^+-O^-$  sobre las transiciones electrónicas.
- 5.- Determinar las propiedades magnéticas de los complejos entre los iones metálicos y los polímeros zwitteriónicos.
- 6.- Investigar con más detalle el papel que desempeña el polímero zwitteriónico N-óxido en la siguiente reacción:



- 7.- Estudiar la fabricación de membranas usando los polímeros zwitteriónicos N-óxido.
- 8.- Utilizar las membranas para remoción de iones metálicos de las aguas residuales.
- 9.- Sintetizar polímeros catiónicos tipo  $N^+-Et^-Cl^-$  ya que el ión cloruro es menos tóxico
- 10.- Aplicar los polímeros iónicos tipo  $N^+-Et^-Cl^-$  como floculantes en el tratamiento de aguas residuales a pH ácido.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Rodríguez, F. *Principios de Sistemas de Polímeros*; El Manual Moderno: México, 1984.
- 2.- Cowie, J.M.G. *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*; 2nd ed.; Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall: Glasgow, 1991.
- 3.- Munk, P. *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- 4.- Chanda M. *Introduction to Polymer Science and Chemistry*; CRC Pres: Boca Raton, FL, 2006.
- 5.- Saunders, K.J. *Organic Polymer Chemistre*, 2<sup>nd</sup> ed.; Champan & Hall: New York, 1988.
- 6.- Young, R.J.; Lovell, P.A. *Introduction to Polymers*, 2<sup>nd</sup> ed.; Champan & Hall: London, 1991.
- 7.- Mortimer, Ch. E. *Química*; Grupo Editorial Iberoamérica: México, 1983.
- 8.- Challa, G. *Polymer Chemistry, An Introduction*; Ellis Horwood Limited: London, 1993.
- 9.- Collins, E. A.; Bares, J.; Billmeyer, F.W., Jr. *Experiments in Polymer Science*; John Wiley & Sons: New York, 1973.
- 10.- Sun, S.F. *Physical Chemistry of Macromolecules, Basic Principles and Issue*; John Wiley & Sons: New York, 1994.
- 11.- Bovey, F.A.; Winslow, F.H. *Macromolecules an Introduction to Polymer Science*; Academic Press: New York, 1979. Bovey, F.A.; Mirau, P.A. *NMR of Polymers*; Academic Press: San Diego CA, 1996.
- 12.- Seymour, R. B.; Carraher, C. E., Jr. *Introducción a la Química de los Polímeros*; Reverté: Barcelona, 1998. Seymour, R. B.; Carraher C. E., Jr. *Polymer Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed.; Marcel Dekker: New York, 2003.
- 13.- Wu, C.; Chu, B. Chapter 1 Ligth Scattering; Ando, I.; Kobayashi, M.; Kanekiyo, M.; Kuroki, S.; Ando, S.; Matsukawa, S.; Kurosu, H.; Yasunaga, H.; Amiya, S. Chapter 4 NMR Spectroscopy in Polymer Science. In *Experimental Methods in Polymer Science*; Tanaka, T., Ed; Academic Press: San Diego CA, 2000.
- 14.- McCormick, C.L.; Bock, J.; Schulz, D.N. Water-Soluble Polymers. In *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, 2nd ed; John Wiley & Sons: New York, 1987.
- 15.- Richards, E.G. *An introduction to the physical properties of large molecules in solution*; Cambridge University Press, New York, 1980.
- 16.- Zheng, Y. L.; Knoesel, R.; Galin, J. C. *Polymer* **1987**, *28*, 2297-2303.
- 17.- Wielema, T. A.; Engberts, Jan B. F. N. *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*, No.12, 947-950.
- 18.- Wielema, T. A.; Engberts, Jan B. F. N. *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, No.4, 415-421.
- 19.- Wielema, T. A.; Engberts, Jan B. F. N. *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, No. 6, 639-642.
- 20.- McCormick, C. L.; Johnson, C. B. *Macromolecules* **1988**, *21*, 694-699.
- 21.- Kathmann, E. E. L.; Davis, DeAnna D.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3156-3161.
- 22.- Hoagland, D. Polyelectrolytes. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons: New York, 2003.

- 23.- Thomaidis, J.S.; Petersen, P.M.; Humpherys, R.W.R.; Carrier A.M.; Austin, A.; Farwaha, R. New Saccharide-Derived Monomers and Their Use in Water-Treatment Polymers. In *Specialty Monomers and Polymers Synthesis, Properties, and Applications*; Havelka K. O., McCormick C. L., Eds.; ACS Symposium Series 755, American Chemical Society, Washington, DC, 2000.
- 24.- Holt, P.F.; Nasrallah, E. T. *J. Chem. Soc. (B)* **1968**, 233-237.
- 25.- Monroy Soto, V.M.; Galin, J. C. *Polymer* **1984**, 25, 121.
- 26.- Monroy Soto, V.M.; Galin, J. C. *Polymer* **1984**, 25, 254-261.
- 27.- Koberle, P.; Laschewsky, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 2165-2173.
- 28.- Berlinova, I.V.; Dimitrov, I.V.; Kalinova, R.G.; Vladimirov, N. G. *Polymer* **2000**, 41, 831-837.
- 29.- Galin, J.C.; Galin, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.* **1992**, 30, 1103-1111.
- 30.- Pujol-Fortin, M.L.; Galin, J.C. *Polymer* **1994**, 35, No. 7, 1462-1472.
- 31.- Sato, T.; Ito, O.; Mori, S.; Otsu, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 1661-1676.
- 32.- Nasrallah, E. T. *Polymer* **1979**, 20, 1531-1534.
- 33.- Luneau, D.; Laugier, J.; Rey, P.; Ulrich, G.; Ziessel, R. ; Legoll, P.; Drillon, M. *J. Chem. Sov., Chem. Commun.* **1994**, 741-742.
- 34.- Mizutani, Y.; Watanabe Y.; Kitagawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3439-3441.
- 35.- Kathmann, E. E. L.; McCormick, C. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, (2), 231-242.
- 36.- McMurry, J. *Química Orgánica*; Grupo Editorial Iberoamérica: México, 1993.
- 37.- Fried, J.R. *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall PTR: New Jersey, 1995.
- 38.- Pine, S.H.; Hendrickson, J.B.; Cram, D.J.; Hammond, G.S. *Química Orgánica*, 2ª Edición; McGraw-Hill/Interamericana de México, México, 1988.
- 39.- Petrucci, R.H. *Química General*; Addison-Wesley Iberoamericana: Delaware, 1986.
- 40.- Brown, T.L.; LeMay, H.E., Jr.; Bursten B.E.; *Chemistry The Central Science*, 6<sup>th</sup> ed.; Prentice-Hall: New Jersey, 1994.
- 41.- March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992.
- 42.- Carey F.A. *Organic Chemistry* 7<sup>th</sup> ed.; McGrawHill: New York, 2008.
- 43.- Ochiai, E. *J. Org. Chem.*, **1953**, 18, 534-551.
- 44.- Vogel's. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed. ; Longman Scientific & Technical: Essex, U.K., 1989.
- 45.- Adams, R.; Johnson J.R.; Wilcox, C.F., Jr. *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed.; Macmillan Publishing: New York, 1970.
- 46.- Hui S. H.; Lepoutre, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, 19, 1771-1774.
- 47.- Chang, Y.; Lochhead, R.Y.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **1994**, 27, 2145-2150.
- 48.- Mitra, S.S.; Sreekumar, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35 (8), 1413-1421.
- 49.- Chai, X.; Kobayashi, T.; Fujji, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69 (9), 1821-1828.
- 50.- Drago, R.S. *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed. ; Saunders College Publishing and Harcourt Brace Jovanovich College Publishers: México, 1992.
- 51.- Crooks, J.E. *The Spectrum in Chemistry*; Academic Press: London, 1978.
- 52.- Shriver, D.F.; Atkins, P.W. *Inorganic Chemistry*, 3th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 1999.

- 53.- Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H. *Química Inorgánica*; Reverté, Madrid, 2001.
- 54.- Sutton, D. *Versión española Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*; Reverté., Barcelona, 1975.
- 55.- Kettle, S.F.A. *Coordination Compounds*; Nelson: London, 1969.
- 56.- Cotton, F.A.; Wilkinson G.F.R.S.; Murillo C.A.; Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, 1999.
- 57.- Manku, G.S. *Principios de Química Inorgánica*, 1<sup>a</sup>. Edición; McGraw-Hill: México, 1983.
- 58.- Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L. *Química Inorgánica*, 4<sup>a</sup>. Edición; Oxford University Press México, México, 1993.
- 59.- Schutte, C.J.H. *The Wave Mechanics of Atoms, Molecule and Ions*; Edward Arnold Ltd: London, 1968.
- 60.- Basolo, F.; Johnson, R. *Química de los compuestos de coordinación*; Reverté: Barcelona, 1980.
- 61.- Purcell, K.F.; Kotz, J.C. *Química Inorgánica*; Reverté: Barcelona, 1979.
- 62.- Ballhausen, C.J. *Introduction to Ligand Field Theory*; McGraw-Hill: New York, 1962.
- 63.- Lever, A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1986.
- 64.- Levine, I. N. *Espectroscopía Molecular*; AC., Madrid, 1980.
- 65.- Nakanishi, K.; Solomon, P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*; Holden-Day, Inc.: San Francisco, 1977.
- 66.- Figgis, B. N. *Introduction to Ligand Fields*; Interscience Publishers: New York, 1966.
- 67.- *Manual del agua su naturaleza, tratamiento y aplicaciones, Tomo I*; Nalco Chemical Company; Kemmer, F.N.; McClion, J.; McGraw-Hill: México, 1989.
- 68.- Snoeyink V. L.; Jenkins, D.; *Química del Agua*; Limusa, México, 1987.
- 69.- Rodier, J. *Análisis de las Aguas*; Ediciones Omega: Barcelona, 1990.
- 70.- Estadísticas del Agua en México., Edición 2004 Comisión Nacional del Agua., México, 2004.
- 71.- Estadísticas del Agua en México, Edición 2005, 2006, 2007, Comisión Nacional del Agua., México.
- 72.- NOM-001-SEMARNAT-1996.
- 73.- NOM-002-SEMARNAT-1996.
- 74.- NOM-003-SEMARNAT-1997.
- 75.- NOM-127-SSA1-1994.
- 76.- Ross, S.; Morrison, I.D. *Colloidal Systems and Interfaces*; John Wiley & Sons: New York, 1988.
- 77.- Tadros TH. F. *Solid /Liquid Dispersion*; Academic Press: London, 1987.
- 78.- Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.TH.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*; Elsevier Publishing Company: New York, 1984.
- 79.- *Zeta Potential Analysis of Colloidal Cyst by ELS, whit Combined DLS Sizing Capability*; Nicoli , D.F.; Chang Wu J.S.; Ovod, V; Hasapidis , K.; private comm.
- 80.- Lozada-Cassou, M. ; González-Tovar, E. ; Olivares, W. *Phys. Rev. E. Rapid Comms*, 1999, 60 No. 1 R17.

- 81.- Sato, T.; Ruch, R. *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1980.
- 82.- Schwarz, S.; Buchnammer, H.M.; Lunkwitz K.; Jacobasch, H.J. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **1998**, 140, 377-384.
- 83.- Hunter, R. J. *Foundation of Colloid Science*, 2nd ed.; Oxford Univ. Press Inc.: New York, 2001.
- 84.- Hiemenz, P. C. *Principles of colloid and surface chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1986.
- 85.- Russel, W.B.; Saville D.A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*; Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- 86.- Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*; John Wiley & Sons: New York, 1978.
- 87.- Watanabe, Y.; Kubo, K. ; Sato, S. *Langmuir* **1999**, 15, 4157-4164.
- 88.- Orta de Velásquez, M.T.; Manero, O.; Cardoso, J.; Martínez, G. *Environ. Technol.* **1998**, 19, 323-330.
- 89.- Larsson, A.; Walldal, C.; Wall, S. *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 159, 1, 65-76.
- 90.- Tripathy, T.; Bhagat, R.P.; Singh, R.P. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 125-130.
- 91.- Zayas, T.; Percino, M.J.; Cardoso J.; Chapela, V.M. *Polymer* **2000**, 41, 5505-5512.
- 92.- Mpfu, P.; Addai-Mensah, J.; Ralston, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 271 (1), 145-156.
- 93.- *Encyclopedia Reprint Series., Polymers: Polymer Characterization and Analysis* Kroschwitz, J. I., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1990.
- 94.- NORMA ASTM-D2035
- 95.- Jenkins, D.; Sinoeyink, V.L.; Ferguson J.F.; Leckie, J. O. *Química del agua, Manual de laboratorio*; Limusa: México, 1995.
- 96.- Skoog, D. A.; Holler F.J.; Crouch S.R.; *Principios de Análisis Instrumental* 6a ed.; Cengage Learning: México, 2007.
- 97.- Pecsok, L.; Shields, L.D; Cairns, T.; MacWilliam, I.G. *Modern Methods of Chemical Analysis* 2nd ed.; John Wiley & Sons Inc., New York, 1976.
- 98.- Wade, L. G., Jr. *Química Orgánica*; 2<sup>a</sup>. Edición.; Prentice Hall Hispanoamericana, México, 1993.
- 99.- Cardoso, J.; Montiel, R.; Gonzalez, L.; Huanosta, A.; Manero, O. *J. Polym., Sci., Part. B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 359-363.
- 100.- Vogel, A. I. *Elementary Practical Organic Chemistry, Part 2: Cualitative Organic Analysis*, 2nd ed.; Longman Croup Limited: London, 1966.
- 101.- Pineda, A. C. Síntesis de polímeros zwitteriónicos de alto peso molecular tipo sulfobetaínicos y carboxibetaínicos. Tesis Licenciatura, Fac. de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, Julio 1991.
- 102.- Hiwatashi, T.; Hayama, K.; Sawada, Y.; Itoh, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 129-141.
- 103.- Prestsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*; Alambra, Madrid, 1980.
- 104.- Fox, M.A.; Whitesell, J.K. *Química Orgánica*, 2<sup>a</sup>. Edición; Adison Wesley Longman: 2000.
- 105.- Peiffer, D.G.; Lundberg, R. D.; Duvdevani, I. *Polymer* **1986**, 27, 1453-1462.

- 106.- Guo, L.; Tam, K.C.; Jenkins, R.D. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199 (6), 1175-1184.
- 107.- Kathmann, E.E.L.; Davis, D.A.D.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **1994**, 27, 3156-3161.
- 108.- Kathmann, E.E.L.; McCormick, C.L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 243-253.
- 109.- McCormick, C.L.; Lowe, A.B.; Ayres, N. Water-Soluble Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons: New York, 2004.
- 110.- Antolovich, M.; Phillips, D.J.; Rae, A.D. *Ingorg. Chim. Acta* **1995**, 230, 139-144.
- 111.- Jin, S. C.; Nieuwenhuyzen, M.; Wilkins, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 13, 2071-2078.
- 112.- Blake, A.B.; Sinn, E.; Yavari, A.; Moubaraki B.; Murray, K.S. *Ingorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 281-290.
- 113.- Wood, J. S. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 407-415.
- 114.- Jiang, F.; Hong, M.; Xie, X.; Cao, R.; Kang, B.; Wu, D.; Liu, H. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 231, 153-157.
- 115.- *Analytical Instrumentation Handbook*; Galen Wood Ewing Ed.; Marcel Dekker: New York, 1990.
- 116.- Olsen, E.D. *Métodos ópticos de análisis*; Reverté: Barcelona, 1990.
- 117.- Dyer, J.R. *Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos*; Prentice-Hall Internacional: Madrid, 1973.
- 118.- Fawcett, A. H. *Polymer Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1997.
- 119.- Barth, H.G.; Mays, J.W. *Modern Methods of Polymer Characterization*; John Wiley & Sons: New York, 1991.
- 120.- Silverstein, R.M.; Blassler, G.C.; Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1988.
- 121.- Rabek, J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1980.
- 122.- Abraham, R.J.; Fisher, J.; Loftus, P. *Introduction to NMR Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Chichester, 1988.
- 123.- Rudin, A. *The Elements of Polymer Science and Engineering*; Academic Press: San Diego CA, 1999.
- 124.- Holt P. F.; Tamami, B. *Polymer*, **1973**, 14, 645-648.
- 125.- Angulo, J. L. *Caracterización Físicoquímica de Polímeros*; Limusa: México, 1994.
- 126.- Fleming, W. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*; McGraw-Hill, London, 1973.
- 127.- Day, M. C., Jr.; Selbin, J. *Theoretical Inorganic Chemistry*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1969.
- 128.- Handbook Series in Chromatography. Section A: General Data and Principles Volumen II., 4th printing., Zweig G.; Sherma, J. Eds.; The Chemical Rubber Co.: New York, 1978
- 129.- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., Greenberg, A.E.; Clesceri, L.S.; Eaton, A.D., Eds.; Baltimor, 1992.
- 130.- Cervante-Uc, J.M.; Cauich-Rodríguez, J.V.; Herrera-Kao, W.A.; Vázquez-Torres, H.; Marcos-Fernández, A.; *Polym. Degrad. Stab.*; **2008**.
- 131.- Cardoso, J.; Rubio, L.; Albores-Velasco, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 1409-1414