

37
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
FLOCULANTES POLIMERICOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
CARMEN LETICIA PEZA LEDESMA



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

PROF. HELIO FLORES RAMIREZ

VOCAL

PROF. ERNESTINA CERVERA FLORES

SECRETARIO

PROF. JUDITH CARDOSO MARTINEZ

1er SUPLENTE

PROF. OCTAVIO MANERTO BRITO

2do SUPLENTE

PROF. AMANDO JOSE PADILLA RAMIREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DEPARTAMENTO DE FISICA
LABORATORIO DE POLIMEROS**

ASESOR DEL TEMA



JUDITH CARDOSO MARTINEZ

SUSTENTANTE



CARMEN LETICIA PEZA LEDESMA

A mi Fer, con amor

A Lore, con inmenso cariño

*A mis sobrinos: Flor, Sandra,
Araceli y Victor*

A Lety, por los recuerdos

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera especial a la *Dra. Judith Cardoso Martínez* la dirección de esta tesis.

Al *Dr. Octavio Manero Brito* por su apoyo y comentarios.

Al *Dr. Humberto Vazquez* por sus sugerencias en las técnicas experimentales y su buena disposición en ayudarme.

Al *M en C. Antonio Villegas* por la determinación del peso molecular de los materiales sintetizados por la técnica de Dispersión de Luz Estática, además de su buen humor.

Al *M. en C. Marco Uresti* por permitirme el uso del laboratorio de polímeros durante el período en que la UAM estuvo en huelga, pero sobre todo por su confianza.

A la *I.Q. Leticia Baños* por los difractogramas de Rayos-X.

A la *Q. Carmen Vázquez* por los termogramas de DSC yTGA.

A los *M. en C. Juan Coreño* y *Ester Flores* por el tiempo que dedicaron en la revisión preliminar de la tesis.

A la *Lic. Ma. Luz Escamilla Moya* por tener el material bibliográfico tan a tiempo.

Al *M. en I. Alberto Fuentes Maya* por prestarme su computadora personal y ser mi amigo.

Deseo manifestar mi profundo agradecimiento al *M. en C. Raúl Garza* por su apoyo y confianza a los alumnos que tenemos ganas de concluir nuestras metas.

Finalmente a los últimos, pero no los menos importantes, a quienes no menciono para no omitir alguno, pero que siempre están conmigo, mis amigos.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE FLOCULANTES POLIMERICOS

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
1. FLOCULANTES	5
1.1. FLOCULACION	6
1.2. CLASIFICACION DE FLOCULANTES	7
1.2.1. FLOCULANTES INORGANICOS	7
1.2.2. FLOCULANTES ORGANICOS	8
1.2.2.1. POLIMEROS NATURALES	9
1.2.2.2. POLIMEROS SINTETICOS	10
1.3. TEORIA DE COAGULACION-FLOCULACION	13
1.4. ZWITTERIONES N-OXIDO COMO FLOCULANTES	16

2. POLIMEROS Y FUNCIONALIZACION	19
2.1. POLIMEROS	20
2.1.1. REACCIONES DE POLIMERIZACION	22
2.2. REACCION DE MANNICH	27
2.2.1. AMINOMETILACION DE PAAM	29
2.3. FUNCIONALIZACION DE POLIMEROS	30
2.3.1. REACCION DE N-OXIDACION DE AMINAS	31
3. CARACTERIZACION DE POLIMEROS	32
3.1. PESO MOLECULAR	33
3.1.1. DISPERSION DE LUZ	34
3.2. ESTRUCTURA QUIMICA	37
3.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	37
3.2.2. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	39
3.3. ANALISIS TERMICO	41
3.3.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	42
3.3.2. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO	43
3.4. DIFRACCION DE RAYOS X	45
4. TRABAJO EXPERIMENTAL	48
4.1. SINTESIS DE POLIMEROS ZWITTERIONICOS	49
4.1.1. SINTESIS DE POLIMETACRILATO DE 2-(N,N-DIMETILAMINO)ETILO	49
4.1.1.1. PURIFICACION DE MATERIAS PRIMAS	50
4.1.1.2. REACCION DE POLIMERIZACION DE DMAEMA	51
4.1.1.3. REACCION DE N-OXIDACION DE PDMAEMA	51

4.1.1.4. PURIFICACION DEL N-OXIDO DE PDMAEMA	53
4.1.2. REACCION DE AMINOMETILACION DE POLIACRILAMIDA	55
4.1.2.1. CONDICIONES DE REACCION	56
4.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION	57
4.2.1. DETERMINACION DE PESO MOLECULAR (M _w)	57
4.2.2. DETERMINACION DE ESTRUCTURA QUIMICA	59
4.2.3. DETERMINACION DE PROPIEDADES TERMICAS	60
4.2.4. DIFRACCION DE RAYOS X	61
5. RESULTADOS Y ANALISIS	62
5.1. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PDMAEMA	63
5.1.2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE N-OXIDOS	69
5.2. AMINOMETILACION DE MANNICH EN PAAM	83
CONCLUSION	87
BIBLIOGRAFIA	89

INTRODUCCION

El proceso de clarificación en el tratamiento de aguas residuales requiere de materiales que permitan una rápida sedimentación de la materia suspendida, estos materiales con propiedades floculantes pueden ser de tipo orgánico, inorgánico o una combinación de ambos.

En los últimos años se han desarrollado floculantes orgánicos (polímeros sintéticos) de alto peso molecular con resultados positivos en el tratamiento de aguas, en particular, los polímeros zwitteriónicos han mostrado resultados exitosos en el proceso de clarificación y remoción de metales pesados. La principal ventaja en comparación con los floculantes inorgánicos es la cantidad necesaria para tener resultados satisfactorios, además del amplio intervalo de pH en los sistemas en los cuales se puede llevar a cabo el proceso de floculación.

Los floculantes de polímeros sintéticos son principalmente derivados de poliaminas o de polímeros con grupos amino, susceptibles de ser cuaternizados por alguna reacción sencilla como la oxidación de aminas. Las características que debe tener un floculante polimérico son básicamente tres: i) alto peso molecular, ii) solubilidad total en agua y iii) la presencia de grupos polares en la cadena.

Los polizwitteriones presentan propiedades fisicoquímicas especiales, debido a la presencia de los dos tipos de carga (positiva y negativa) en las unidades repetitivas de la cadena polimérica, las cuales les confieren importantes propiedades como pueden ser la solubilidad en agua, propiedades dieléctricas etc. Estos se utilizan en la recuperación terciaria del petróleo y el tratamiento de aguas residuales entre otros.

La Dra. Judith Cardoso del Area de Polímeros en el Departamento de Física de la UAM-I y el Dr. Octavio Manero del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, han trabajado en conjunto con el Instituto de Ingeniería Ambiental de la UNAM, en el desarrollo de materiales poliméricos con propiedades floculantes con aplicaciones en el tratamiento de aguas.

El objetivo principal de este trabajo es obtener dos materiales zwitteriónicos con propiedades floculantes que se puedan emplear en la clarificación de aguas residuales; así como su caracterización fisicoquímica.

El primer floculante se obtiene de la síntesis del homopolímero de alto peso molecular de metacrilato de 2-(N,N-dimetil)aminoetilo, y su posterior oxidación. El segundo material se obtiene de la reacción de aminometilación de Mannich de poli(acrilamida) comercial de alto peso molecular y finalmente la oxidación de la amina terciaria por el método convencional.

Los polímeros zwitteriónicos (N-óxidos) sintetizados se purifican por dos técnicas diferentes y se enviarán al Instituto de Ingeniería Ambiental para realizar pruebas de sedimentación de materia orgánica y metales pesados en aguas negras.

La caracterización de los materiales poliméricos comprende las siguientes pruebas:

- Determinación del peso molecular por Dispersión de Luz Estática.
- Determinación de estructura química por: a) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y b) Resonancia Magnética Nuclear.
- Determinación de propiedades térmicas por: a) Calorimetría Diferencial de Barrido y b) Análisis Termogravimétrico.
- Difracción de Rayos-X

Este trabajo se ha organizado en cinco capítulos de la siguiente manera:

1. **Floculación.** Describe el proceso de floculación, muestra los tipos de floculantes y las propiedades de floculantes zwitterionicos.
2. **Polímeros y Funcionalización.** Presenta conceptos básicos de polimerización, los tipos de reacciones de polimerización; así como la funcionalización de poliácridamida por medio de la reacción de aminometilación de Mannich y la reacción de oxidación de aminas terciarias.
3. **Caracterización de Polímeros.** Define los métodos aplicados en la caracterización de los materiales sintetizados.
4. **Trabajo Experimental.** Describe las condiciones experimentales de las síntesis de los materiales y de las técnicas de caracterización.

5. Resultados y Análisis. Se muestran los resultados obtenidos en el trabajo experimental y se hace un análisis de ellos.

Finalmente, se presenta la conclusión del trabajo considerando los objetivos y los resultados obtenidos en el mismo.

FLOCULANTES

CAPITULO 1

El interés por los floculantes se debe a la capacidad que presentan para separar sólidos dispersos en algún medio líquido. Actualmente los floculantes poliméricos han tenido gran trascendencia por su utilidad en las industrias donde son importantes los mecanismos de sedimentación y adsorción. Este capítulo define el proceso de floculación, enfocado al tratamiento de aguas residuales; la clasificación de los materiales floculantes y sus principales características; así como las propiedades de los polímeros zwitteriónicos del tipo N-óxido como floculantes.

1.1. FLOCULACION

En la clarificación de aguas residuales y de desecho, los procesos de coagulación y floculación se emplean para extraer los sólidos suspendidos en la fase líquida a través de mecanismos de sedimentación.

La turbiedad del agua se debe a que la superficie de las partículas suspendidas se encuentra rodeada de una "capa" de carga eléctrica, proporcionada por el medio, formando esferas que se repelen y mantiene al sistema estable, es decir, las partículas no logran acercarse lo suficiente para formar masas que puedan precipitar.

Mediante el proceso de *coagulación*, las partículas coloidales se desestabilizan cuando se adiciona un compuesto iónico, como las sales de hierro (Fe^{2+}) o aluminio (Al^{3+}), debido a que las cargas eléctricas que envuelven a las partículas son neutralizadas; éste nuevo estado de inestabilidad permite a las partículas acercarse lo suficiente para aglomerarse y precipitar.

En el proceso de *floculación* las partículas suspendidas se reúnen en grandes grupos y forman masas sólidas conocidas como *flóculos*, las cuales precipitan con mayor facilidad. Los compuestos que inducen la floculación reciben el nombre *floculantes*.

Entre los objetivos del proceso de floculación se pueden mencionar los siguientes:

- a) reducir el tiempo de separación de las dos fases en sistemas coloidales
- b) disminuir la cantidad de sólidos presentes en la fase líquida
- c) incrementar la cantidad de los mismos en la fase sólida.

1.2. CLASIFICACION DE FLOCULANTES

Los floculantes se pueden clasificar considerando el tipo de estudio que se requiera, tomando en cuenta su naturaleza química, el tipo de carga, su densidad de carga, la estructura química, el modo de acción y el modo de empleo. Aquí se presenta la siguiente clasificación.

1.2.1. FLOCULANTES INORGANICOS

A este grupo pertenecen los electrolitos utilizados como materiales coagulantes, cuyo objeto es abatir las fuerzas de repulsión como consecuencia de la reducción de la doble capa eléctrica y del potencial electrocinético. Como ya se mencionó, son sales inorgánicas de hierro y aluminio principalmente, algunos ejemplos son.

- Sales de aluminio (sulfatos, cloruros, alumbre, etc.)
- Sales de hierro (sulfatos, cloruros, etc.)
- Sales de calcio, magnesio y zinc
- Fosfatos

Estos floculantes se emplean en el tratamiento de aguas residuales, precipitación del carbón, proceso del papel, etc. Actualmente se usan en combinación con los polímeros naturales o sintéticos. Su acción es efectiva en límites definidos de pH.

Los floculantes inorgánicos son comparativamente menos costosos que los floculantes poliméricos y por razones económicas se usan a menudo, pero se requieren grandes dosis para conseguir resultados semejantes a los obtenidos por los floculantes orgánicos, además producen alteraciones fisicoquímicas en el agua como el pH, etc.; las velocidades de sedimentación son altas.

1.2.2. FLOCULANTES ORGANICOS

Las macromoléculas orgánicas que conforman este grupo, pueden ser naturales o sintéticas, solubles en agua, capaces de desestabilizar y flocular materia suspendida en agua. La solubilidad que presentan puede ser conferida por grupos iónicos o bien por grupos polares no iónicos; son materiales química y biológicamente estables. En función del tipo de carga se distribuyen en cuatro grupos básicamente:

- a. **Aniónicos:** son polímeros que en un medio acuoso se ionizan con carga negativa, la cual es conferida principalmente por grupos carboxílico, sulfónicos, fosfónicos, etc.; son estables a pH básico.
- b. **Catiónicos:** son polielectrolitos con carga positiva conferida por grupos amino y amino funcionalizados; no dependen del pH
- c. **No iónicos:** estos materiales contienen grupos polares no iónicos en su estructura.
- d. **Zwitteriónicos:** a este grupo pertenecen los polímeros que presentan ambas cargas en la cadena, (positiva y negativa) unidas por enlaces covalentes.

La cantidad de unidades monoméricas cargadas, contenidas en la cadena polimérica, es otro parámetro de clasificación denominado *densidad de carga* y se define como el porcentaje de unidades repetitivas cargadas eléctricamente dentro de la cadena polimérica, así el 100% corresponde a homopolímeros de monómeros con carga y el 0% a homopolímeros no iónicos. Los valores intermedios se presentan en copolímeros de monómeros con carga y sin carga.

1.2.2.1. POLIMEROS NATURALES

Los polímeros naturales son el segundo grupo de floculantes en orden de aparición y su introducción constituyó uno de los más importantes desarrollos en esta materia, son compuestos orgánicos formados principalmente por almidón y sus derivados, quienes representan el 97% de este grupo.

El almidón es un polímero de glucosa no iónico que se obtiene principalmente del maíz, su peso molecular depende del proceso de obtención. La celulosa es otro polímero natural usado con estos fines, además podemos encontrar en este grupo los pertenecientes a las familias de las colas, gelatinas, gomas y alginatos. Su mecanismo de acción es la formación de enlaces de hidrógeno. A continuación se mencionan algunos ejemplos de polímeros naturales y sus aplicaciones.

- Polisacáridos microbiales. Dentro de este grupo tenemos a los derivados de la ciclodextrina, que tienen sustituyentes de éter del tipo aniónico. Tienen aplicaciones en la floculación.
- Agentes coagulantes a partir de la levadura. Estos materiales son muy efectivos en la floculación de una gran variedad de sólidos finamente divididos suspendidos en medio acuoso.
- Almidones. Son empleados en tratamiento de aguas residuales cuando están en forma de almidones catiónicos.
- Polímeros de polisacáridos y compuestos con nitrógeno. Son muy útiles cuando se desea una coagulación rápida. Las resinas usadas pueden ser no iónicas, catiónicas o aniónicas.
- Derivados de celulosa. Tenemos, por ejemplo, la carboximetilcelulosa con bentonita, que reduce el tiempo de formación de flóculos y acelera apreciablemente la sedimentación de los mismos en la clarificación de agua.

- **Derivados de la lignina.** Estos materiales tienen carácter aniónico y se usan para formar puentes con las partículas coaguladas y obtener agregados más fácilmente sedimentables.
- **Polisilicatos.** Se obtiene a partir de una arcilla mineral; contienen alguno de los siguientes grupos: carbonilo-, amido-, carboxilo-.

1.2.2.2. POLIMEROS SINTETICOS

Estos floculantes se introducen por los años 50 y han ido reemplazando a los materiales inorgánicos en muchas aplicaciones. Las ventajas más importantes son:

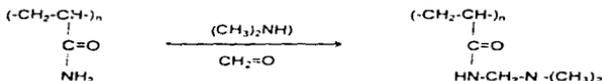
1. **Formación de floculos grandes y fuertes en menor tiempo.**
2. **No incrementan la concentración de sales ni de sedimentos.**
3. **No se requiere ajustar el pH como con los floculantes inorgánicos.**
4. **Son fáciles de usar.**
5. **Se requieren una pequeña cantidad para un gran volumen de agua.**

No obstante algunos de los productos nuevos no responden a todos los problemas reales por lo que aún es necesario utilizar muchos de los electrolitos combinados con los floculantes orgánicos para obtener efectos floculantes satisfactorios.

El mecanismo principal de floculación de estos agentes es la formación de puentes químicos, como se verá más adelante. Estos materiales se pueden clasificar por su estructura y procedencia en los siguientes grupos:

A) BASADOS EN POLIACRILAMIDA.

Más de la mitad de los floculantes sintéticos de alto peso molecular son copolímeros y homopolímeros de acrilamida; estos se preparan fácilmente mediante polimerización por radicales libres. Poco menos del 45% de estos floculantes son del tipo aniónico, como los copolímeros de acrilamida-acrilato de sodio. El 49% son polímeros catiónicos, por ejemplo, los copolímeros de acrilamida con monómeros que contienen grupos amino o aminas cuaternarias. Los polímeros catiónicos se pueden obtener por copolimerización directa o bien por una reacción posterior de la poli-acrilamida, como la reacción de Mannich, la cual se explica en el siguiente capítulo, en donde el producto de la reacción puede ser cuaternizado de manera usual.



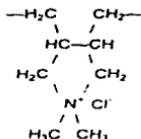
Reacción de aminometilación de Mannich

Estos floculantes son eficientes a bajas concentraciones, mejoran la cohesión de los flóculos, aumentan la velocidad de sedimentación, aumentan el volumen de lodo al producir flóculos de gran tamaño y considerable fuerza mecánica; son buenos coagulantes y coadyuvantes de filtración aún en pequeñas dosis.

B) TIPO AMONIO CUATERNARIO.

Aproximadamente el 18% de los floculantes de este tipo son homopolímeros de monómeros con amonio cuaternario, usados en la preparación de copolímeros catiónicos de acrilamida descritos anteriormente. Son polielectrolitos de peso molecular medio y su densidad de carga es del 100%. En la literatura son referidos

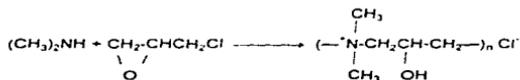
como coagulantes poliméricos, el homopolímero cloruro de dialildimetilamonio (PDADMAC) es el más importante.



Representación de PDADMAC

C) BASADOS EN POLIAMINAS

Son polímeros catiónicos de medio y bajo peso molecular ($10^3 - 10^5$), frecuentemente son referidos como coagulantes. Estos se preparan con aminas y epíclorhidrina (EPI) o dicloruro de etileno. El polímero comercial más importante se obtiene por polimerización de dimetilamina con epíclorhidrina, por la siguiente reacción.

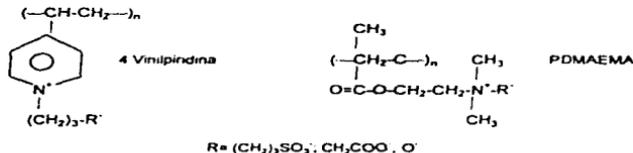


Reacción de obtención de EPI-DMA

D) TIPO ZWITTERIONICO

Son generalmente derivados de poliácridamidas, poliaminas o compuestos cuaternizados. La presencia de grupos iónicos en las macromoléculas las hace

particularmente conveniente para propósitos de floculación. Estos materiales son polianfolitos, es decir, contienen los dos tipos de carga en los grupos monoméricos, unidas por enlaces covalentes, algunos ejemplos de estructuras de estos materiales son:



Compuestos zwitteriónicos de este tipo han sido probados como floculantes y se ha encontrado que tienen un comportamiento similar a los floculantes poliméricos comerciales y en algunos casos funcionan mejor si se compara el intervalo de pH óptimo al cual inducen la floculación, así como las dosis óptimas y la remoción de material orgánico e inorgánico suspendido.

1.3. TEORIA DE COAGULACION Y FLOCULACION

Las especies coloidales encontradas en agua no tratada y de desecho incluyen arcillas, sílice, metales pesados (hierro principalmente), materia orgánica, productos coloidales del proceso de precipitación por ablandamiento con cal, desechos de aceite en emulsión etc.; estas impurezas varían en tamaño dentro de un intervalo muy amplio que puede cubrir hasta seis veces el orden de magnitud, desde unos cuantos angstroms (10^{-10} m) para sustancias solubles, hasta cientos de micras (100×10^{-6} m) para materia en suspensión. En la tabla 1.1. se presenta una clasificación del tamaño de partícula y el tiempo de asentamiento.

La eliminación de una gran proporción de estas impurezas se lleva a cabo por sedimentación. Sin embargo, muchas impurezas no se asientan con la velocidad necesaria y se requiere acelerar el proceso por estos mecanismos.

TÍPICO	TAMAÑO (μ)	TIEMPO DE ASENTAMIENTO
Grava	10,000	1 seg
Arena gruesa	1,000	10 seg
Arena fina	100	125 seg
Limo	10	108 min
Bacterias	1	150 hrs
Material coloidal	0.1	755 días

Tabla 1.1. Clasificación de partículas por tamaño y tiempo de asentamiento ⁽⁴⁾

El mecanismo de coagulación se puede explicar por el *modelo de la doble capa eléctrica*, la cual existe en la interfase entre el sólido y el agua, siendo el resultado del equilibrio presente entre la carga primaria de las partículas y el exceso equivalente de iones de carga opuesta contenidos en el agua; éstos iones se acumulan cerca de la superficie de la partícula. Las dispersiones estabilizadas únicamente por repulsiones electrostáticas se agregan fácilmente en presencia de un electrolito, haciendo que la doble capa se comprima hasta que las partículas puedan aproximarse una a otra, permitiendo que así que las fuerzas atractivas de Van der Waals predominen y se induzca a la floculación.

La figura 1.1. muestra cómo al adicionar un coagulante, la carga eléctrica que rodea la superficie de la partícula disminuye hasta permitir que la distancia entre los centros sea tan corta que las partículas se puedan aglomerar.

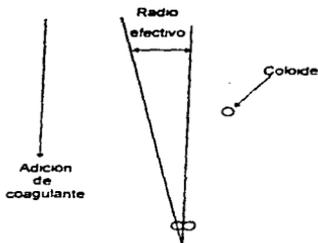


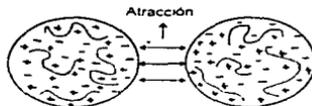
Figura 1.1. *Coagulación*: La adición de un coagulante neutraliza la "nube" eléctrica que rodea al coloide

Por otra parte, la floculación se explica por el *modelo del puente químico* que establece una relación de dependencia entre las fuerzas químicas en la superficie de los coloides y las cadenas de polímero que es adsorbido en un sistema disperso, como se observa en la figura 1.2. El *modelo del "parche" o zona eléctrico* también explica el mecanismo de floculación, que considera a la superficie de la partícula como un mosaico de parches discretos de carácter catiónico y aniónico, la floculación ocurre como resultado de las fuerzas electrostáticas atractivas entre los "parches" cargados y la superficie de las partículas; la figura 1.3. es un representación esquemática éste modelo.



Figura 1.2. Representación de los puentes químicos en el proceso de floculación.

Figura 1.3. Representación del modelo del "parche" eléctrico



Estudios realizados por Takada y Ryugo^(8,9), para determinar el efecto que produce el peso molecular del polímero y la densidad de distribución de carga en las propiedades floculantes de los materiales, encontraron que al aumentar el peso molecular del polímero se reduce la dosis óptima para la floculación, incrementando por lo tanto su eficiencia. lo mismo ocurre cuando la densidad de carga aumenta. Es importante considerar lo anterior al escoger el método de síntesis y el tipo de materiales poliméricos que se requieran para fines floculantes.

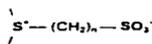
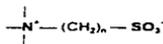
1.4. ZWITTERIONES DEL TIPO N-OXIDO.

Los materiales poliméricos que presentan los dos tipos de carga eléctrica en la unidad repetitiva se conocen como *polianfolitos*. Estos son materiales que presentan estructuras químicas únicas que les confieren propiedades fisicoquímicas especiales, algunos ejemplos de este tipo de estructura son los siguientes:

a. N-óxidos



b. Sulfobetainas



c. Carboxibetainas



d. Yluros



Este tipo de compuestos poseen algunas características de sales minerales debido a su naturaleza iónica, entre ellas la alta solubilidad en agua, como la que presentan los del tipo N-óxido

Los polímeros que contienen grupos polares en la cadena incrementan sus momentos dipolares y mejoran las interacciones dipolo-dipolo entre los grupos zwitteriónicos, así como las interacciones dipolo-dipolo y ion-dipolo en sistemas sal-zwitterión, como es el caso de las sulfobetainas, que presentan propiedades dieléctricas importantes.

Entre las propiedades más sobresalientes en soluciones diluidas, Monroy y Galin¹⁵⁾ muestran cómo la viscosidad intrínseca de la solución aumenta al adicionar la cantidad de iones en el medio, comportamiento contrario al que ocurre con los polielectrolitos, como con la poliácilamida parcialmente hidrolizada. Este efecto es favorable en el proceso de recuperación del petróleo.

Las características de los polizwitteriones mencionadas anteriormente proporcionan a los materiales propiedades floculantes que ayudan en el tratamiento de aguas. En particular los N-óxidos son muy estables químicamente, poseen una gran solubilidad en agua y presentan una expansión en las dimensiones de la cadena con un incremento de las fuerzas iónicas de las soluciones acuosas, una propiedad

importante en procesos de floculación por polímeros. Aunque muchos afluentes contienen sales de diferentes especies y estas pueden producir una contracción en la cadena del polielectrolito disminuyendo sus propiedades floculantes.

La idea de sintetizar materiales de este tipo es poder atraer iones de carga positiva, principalmente metales pesados y iones de carga negativa como fosfatos, carbonatos etc. y hacer posteriormente un estudio detallado de las condiciones óptimas de trabajo, como son pH y la dosis; así como un estudio comparativo con floculantes inorgánicos (coagulantes) y floculantes comerciales.

POLIMEROS Y FUNCIONALIZACION

CAPITULO 2

En éste capítulo se presentan algunos de los conceptos utilizados comunmente en el estudio de los *polimeros*, así como el tipo de reacciones empleadas en la síntesis de polimeros. además de reacciones químicas que permiten agregar grupos funcionales a la cadena polimérica, como son la aminometilación de Mannich, en particular la aminometilación de Poli(acrilamida) y la reacción de aminas terciarias. Esta última reacción es un método sencillo para la obtención de polizwitteriones.

2.1. POLIMEROS

Un polímero es una **macromolécula** formada por la unión covalente de un gran número de moléculas pequeñas que se repiten, como los eslabones de una cadena. Las pequeñas unidades repetitivas se conocen con el nombre de **unidades monoméricas**.

Existen dos tipos de macromoléculas. los **polímeros sintéticos** y los **polímeros biológicos**. Los primeros no existen en la naturaleza, son moléculas creadas por el hombre y contienen en su cadena generalmente uno o dos tipos de unidades monoméricas idénticas, los segundos existen naturalmente y además pueden ser sintetizados en el laboratorio, un ejemplo son las proteínas, las cuales contienen en su cadena diferentes aminoácidos (son 21 aminoácidos esenciales) como unidades repetitivas.

Los polímeros sintéticos se han clasificado de acuerdo con el método de preparación en: **polímeros por condensación** y **polímeros por adición**. La reacción de condensación ocurre entre dos moléculas polifuncionales con la eliminación de otra molécula pequeña, como agua. Los polímeros por adición se forman por una reacción en cadena de unidades monoméricas con dobles enlaces, como el grupo vinilo (-HC=HC-).

El término **homopolímero** se refiere a polímeros formados por un solo tipo de moléculas monoméricas, y un **copolímero** contiene dos o más tipos de monómeros como unidades repetitivas; el método de síntesis es determinante en el orden de las unidades monoméricas, el cual puede dar lugar a:

a) **copolímeros en bloque**



b) **copolímeros al azar**



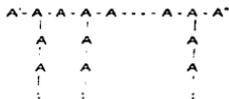
La estructura de los polímeros puede ser lineal o ramificada, **los polímeros lineales** son de la forma



o bien

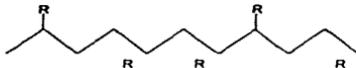


siendo A la unidad estructural, x es el grado de polimerización y A[·], A[·] son los grupos terminales de la cadena. Los **polímeros ramificados** son de la forma

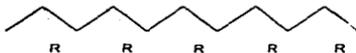


La posición estereoespecífica de los grupos sustituyentes a lo largo de la cadena, dan lugar a la siguiente clasificación.

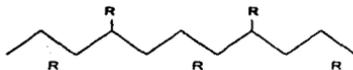
Polímeros atácticos, son aquellos en los que no hay regularidad en la posición de los grupos sustituyentes (R)



Polímeros isotácticos, en los cuales los grupos sustituyentes (R) se encuentran colocados de forma regular, hacia el mismo lado



Polímeros sindiotácticos, donde los grupos sustituyentes se arreglan de manera regular en forma alternada, cis-trans-cis-trans...

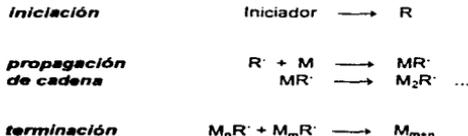


Las propiedades físicas de los materiales como el **peso molecular** (M) la **temperatura de transición vítrea** (T_g), la **crystalinidad** del polímero, la **estabilidad térmica** y las técnicas para determinar la estructura química de las macromoléculas se revisarán con detalle en el siguiente capítulo.

2.1.1. REACCIONES DE POLIMERIZACION

Los métodos de polimerización se agrupan de manera general por el tipo de reacción en polimerización por adición y polimerización por condensación. Las reacciones de adición se dividen a su vez en: adición por **radicales libres**, adición **iónica** y adición por **coordinación**. Las polimerizaciones por condensación se llevan a cabo por la reacción conocida como **polimerización por etapas**.

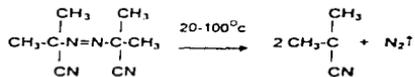
Una **reacción de adición por radicales libres** sigue mecanismo general:



en donde M representa a la moléculas monoméricas y R un radical libre producido en la etapa de iniciación. Algunos de los iniciadores más comunes son:

- peróxido de benzoilo
- persulfato de potasio
- hidropéroxido de cumeno
- azobisisobutironitrilo (AIBN)

El AIBN es un iniciador muy usado en los procesos de polimerización por radicales libres. En el mecanismo la molécula se rompe homolíticamente para dar lugar al radical libre que promueve la reacción en cadena.



Rompimiento homolítico de la molécula de AIBN

Una desventaja importante que presenta éste tipo de reacciones es la amplia distribución de pesos moleculares en los productos poliméricos, esto se debe a que el control sobre el crecimiento de las cadenas es limitado; el mecanismo de reacción presenta problemas de adición que conducen a cadenas de muy diversos tamaños.

Cuando la estructura de la unidad monomérica contiene más de un doble enlace, la propagación de la reacción puede ocurrir por un mecanismo que afecta la estructura de la cadena en crecimiento, esto conduce a más de un producto de adición, resultando materiales con diferentes propiedades físicas como su T_g y su T_m la cristalinidad etc. Para evitarlo, es necesario realizar la reacción bajo las condiciones que favorecen la formación de uno de los productos de adición.

La reactividad de los radicales libres que se forman en el sistema de reacción es, sin duda, un problema importante. La reactividad del radical puede ser transferida a una molécula de monómero, a una cadena polimérica, al disolvente o bien a otra molécula de iniciador; lo cual afecta directamente a la distribución del peso molecular de los productos poliméricos.

Cuando dos cadenas en crecimiento colisionan y sus extremos activos se encuentran, pueden ocurrir dos cosas, una es la recombinación de las dos cadenas y la otra es una reacción de desproporción. La recombinación de cadenas produce cadenas largas, mientras que la desproporción conduce a la formación de cadenas cortas. Estos tipos de reacción inactivan el crecimiento de las cadenas y, por lo tanto, finalizan la reacción de polimerización. También la presencia de un inhibidor desactiva el crecimiento de cadenas y por lo tanto se adiciona en la fase terminal, ejemplos de inhibidores son: la hidroquinona, los nitrobenzenos, el oxígeno, los compuestos nitro, las aminas, los fenoles etc.

Las reacciones iónicas pueden ser aniónicas o catiónicas; en las primeras el mecanismo requiere de la formación de iones carbonio C^- y las segundas producen carbocationes C^+ . La reacción requiere de la presencia de un catalizador y un cocatalizador como los indicados de la tabla 2.1.

	ANIONICA	CATIONICA
CATALIZADORES	metales alcalinos animas con metales alcalinos alcóxidos cianuros	ácidos de Lewis como BF_3 $AlCl_3$ $SnCl_4$ ácidos fuertes como H_2SO_4
COCATALIZADORES	solventes orgánicos como heptano	H_2O isobuteno

Tabla 2.1. Catalizadores y cocatalizadores empleados en polimerizaciones iónicas

Las **polimerizaciones por coordinación** son estereoespecíficas y se caracterizan principalmente por la fuerza directiva del grupo terminal en la cadena. En esta reacción se emplean haluros de metales de transición como el catalizador Ziegler-Natta, algunos ejemplos son TiX_4 , TiX_3 , VX_4 , VX_3 , VOX_3 , complejos de Co y Ni y compuestos organometálicos como AlR_3 , AlR_2X , ZnR_2 y LiR .

Una diferencia importante entre la polimerización por radicales libres y la polimerización por coordinación es el arreglo de los grupos funcionales a lo largo de la cadena, la ventaja de la reacción por coordinación es el control en la estereoquímica

Por último, la **polimerización por etapas** es una reacción de condensación, que depende totalmente de las reacciones individuales de los grupos funcionales presentes en cada unidad monomérica, los cuatro tipos de polimerización por etapas son: la síntesis de poliéster, poliamidas, poliuretano y policarbonato.

Las reacciones de polimerización que se pueden realizar por diferentes métodos como los que se listan a continuación

A) Polimerización en masa. Es un método que no requiere de disolventes, en el cual el producto polimérico es soluble en el monómero. Con el crecimiento de las cadenas formadas la viscosidad de la solución se incrementa rápidamente, lo cual hace difícil la transferencia de calor en el sistema provocando una tendencia al desarrollo de *puntos calientes* y a *zonas incontroladas*. La polimerización en masa es recomendable para reacciones que son ligeramente exotérmicas, considerando siempre que la mayor parte de la reacción tiene lugar cuando la viscosidad de la mezcla es lo suficientemente baja para permitir la transferencia de calor y la eliminación de las burbujas con facilidad.

B) **Polimerización en solución.** Necesita de un disolvente que inerte que mantenga disueltos al monómero y al polímero durante la reacción.

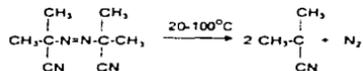
C) **Polimerización por precipitación.** Requiere de un disolvente para el monómero en el cual el producto polimérico sea insoluble.

D) **Polimerización en suspensión.** Se adiciona un iniciador a una suspensión de monómero en solución acuosa.

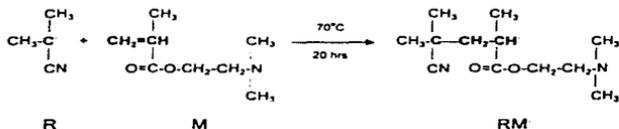
E) **Polimerización en emulsión.** Se agrega el iniciador en la solución acuosa a la emulsión de monómero insoluble en agua.

El polímero precursor de uno de los materiales floculantes de este trabajo se obtendrá de una polimerización en masa, vía radicales libres. el mecanismo de la reacción de polimerización se muestra a continuación.

- **Iniciación:** formación del radical libre de AIBN:



- **Propagación:** ataque del radical libre a unidades monoméricas



siguiendo la reacción de propagación llegamos a:



- **Terminación:** por presencia de O_2

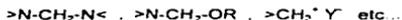


2.2. REACCION DE MANNICH

El interés en estudios sobre la química de las bases de Mannich son principalmente dos factores: el primero es que los productos de la síntesis son solubles en agua cuando se transforman en sales cuaternarias de amonio; la reacción de cuaternización es relativamente sencilla cuando se tiene la base de Mannich. La segunda razón es que las bases de Mannich son muy reactivas y se encuentran involucradas en la transformación de numerosos compuestos con aplicaciones farmacológicas.

Esta reacción consiste en la condensación de formaldehído con amoníaco o una amina primaria o secundaria y un compuesto o sustrato que contenga por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo. La característica esencial de la reacción es el reemplazamiento del átomo de hidrógeno activo por un grupo metilamino o metilamino sustituido; la actividad del átomo de hidrógeno puede ser derivada por la presencia de un carboxilo vecino a un átomo de carbono o heteroátomo que contenga hidrógenos disponibles, también puede ser un hidrógeno de la posición *orto* o *para* de los fenoles.

La reacción se lleva a cabo por la mezcla del sustrato, el aldehído y la amina en cantidades equimolares. en algunos casos la amina y el aldehído se condensan primero y más tarde se hace reaccionar al sustrato; en algunos ocasiones los subproductos de la condensación son:



En otros casos se puede realizar la condensación entre el sustrato y el aldehído, con la adición posterior de la amina. Los productos de esta condensación se obtiene por el uso de sustratos amídicos, indólicos, etc. Frecuentemente la cristalización de las bases se hace directamente de la mezcla de reacción o bien se pueden extraer con ácido clorhídrico acuoso. Entre los aldehídos más usados se encuentran el formaldehído en solución acuosa, el paraformaldehído y el 1,3,5-trioxano. Las aminas son empleadas como bases libres o como cloruros. Los disolventes pueden ser etanol, metanol, isopropanol, agua o ácido acético.

El mecanismo de la reacción propuesto sugiere una reacción de condensación en dos etapas: en la etapa inicial la amina reacciona con el formaldehído para tener el ion imonio y sus posibles equilibrios (a, a', b, c), el cual, finalmente, ataca al sustrato R-H en la segunda etapa, siguiendo la ruta mostrada en la figura 2.1 y así finalmente terminar la reacción con la obtención de la base de Mannich.

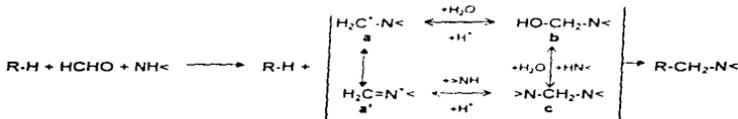
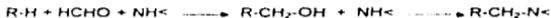


Figura 2.1 Representación del mecanismo de reacción de la aminometilación de Mannich

La especie reactiva generada en un medio ácido es el ion imonio (a' y a) que se deriva principalmente de metilen-bis-amina (c) y posiblemente de la hidróxi-metilamina (b). El ataque nucleofílico sobre (a) por sustratos alquilcarbonílicos ocurre sobre la forma enólica en lugar del carbocatión por un mecanismo S_N^2 . En

medio básico, el reactante es la hidróximetilamina (b) o muy probablemente el metilen-bis-amina (c).

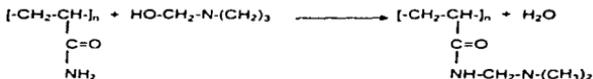
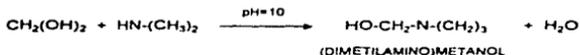
Existe una propuesta más para explicar el mecanismo de la reacción, en el cual se indica la reacción entre los derivados hidroximetilados ($R-CH_2-OH$) y las aminas, según el esquema siguiente:



Las amidas presentan en su estructura átomos de hidrógeno con las características adecuadas para participar como sustrato en la reacción de Mannich. La poliacrilamida ha sido usada en algunos estudios y es de particular interés para este trabajo debido a sus propiedades como polímero floculante. La estrategia planteada es funcionalizar el material con un átomo de oxígeno que permita obtener un polizwitterión de alto peso molecular, que presente propiedades floculantes apropiadas para la clarificación de aguas residuales.

2.2.1. AMINOMETILACION DE PAAM

Las reacciones típicas de amidas de bajo peso molecular se pueden llevar a cabo en las cadenas poliméricas de la acrilamida, esto facilita la obtención de derivados funcionales de poliacrilamida. El trabajo presentado por McDonald y Beaver ⁽²⁾ sobre la aminometilación de PAAM con dimetilamina y formaldehído en una reacción catalizada básicamente (pH de reacción = 10) propone la formación del derivado (dimetil)aminometanol, el cual se forma rápidamente como producto de la reacción entre la dimetilamina y el formaldehído. El análisis que realizó describe un proceso cinético de segundo orden. La reacción se puede expresar de la siguiente manera:



La reacción presenta un máximo de conversión a las 24 horas; las temperaturas de reacción son menores a 30°C, el medio de reacción es agua y la relación de los reactivos es equimolar.

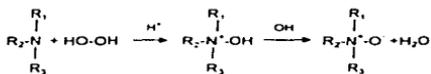
2.3. FUNCIONALIZACION DE POLIMEROS

La ciencia y tecnología de los polímeros avanza rápidamente y es importante desarrollar materiales que respondan a las necesidades actuales. Las mezclas de polímeros son una buena alternativa para modificar las características físicas de un material, en algunos casos dos polímeros incompatibles (no se mezclan) pueden mezclarse cuando a uno de ellos se introduce un grupo funcional que permita la interacción entre los dos materiales. La introducción de un grupo funcional a la cadena polimérica permite modificar sus propiedades físicas como solubilidad, cristalinidad, estabilidad térmica, elasticidad, etc.

La funcionalización de un polímero puede ser parcial o total, el grado (%) de funcionalización puede ser controlado y se puede determinar por métodos químicos o analíticos.

2.3.1. REACCION DE OXIDACION DE AMINAS TERCIARIAS

Las aminas primarias, secundarias y terciarias pueden ser oxidadas por agentes oxidantes comunes como el peróxido de hidrógeno H_2O_2 o peroxiácidos aromáticos $ArCO_3H$; las aminas primarias y secundarias producen subproductos, a diferencia de las aminas terciarias que sólo producen óxidos de amina según la reacción general:



puede ser un radical alquil o H- R

El zwitterión formado por esta reacción tiene propiedades importantes, como las mencionadas en el capítulo anterior. En la oxidación de PDMAEMA y PAAM-aminometilada y se incrementa la solubilidad de los materiales debido a que ahora se tiene una sal cuaternaria, característica favorable en materiales, floculantes usados en tratamiento de aguas residuales.

CARACTERIZACION DE POLIMEROS

CAPITULO 3

En el presente capítulo se describen los métodos empleados en la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados en este trabajo, como son:

- Determinación de peso molecular promedio M_w por Dispersión de Luz Estática.
- Determinación de la estructura química por dos técnicas espectroscópicas: A) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y B) Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .
- Determinación de propiedades térmicas por las técnicas de A) Calorimetría Diferencial de Barrido y B) Análisis Termogravimétrico.
- Determinación de cristalinidad por Difracción de Rayos X

3.1. PESO MOLECULAR

En los procesos de polimerización se producen materiales compuestos por una mezcla de macromoléculas en todo un intervalo de pesos moleculares, a éste intervalo se le conoce como *distribución del peso molecular*, el cual es importante conocer, de ser posible en su totalidad, para entender mejor las propiedades físicas, reológicas y mecánicas de los materiales.

Algunas de las técnicas usadas para determinar el peso molecular de los polímeros sólo permiten conocer el valor *promedio* del peso molecular en el intervalo de la distribución. Este promedio está definido en términos del peso molecular (M_i) y el número de moles (n_i) de las moléculas presentes o bien por su peso ($w_i = M_i n_i$), de acuerdo con las siguientes ecuaciones

M_n promedio en número	$\Sigma n_i M_i / \Sigma n_i$ o $\Sigma w_i / \Sigma n_i$
M_w promedio en masa	$\Sigma n_i M_i^2 / \Sigma n_i M_i$ o $\Sigma w_i M_i / \Sigma n_i M_i$
M_z y M_{z+1} promedio z y z+1	$\Sigma n_i M_i^3 / \Sigma n_i M_i^2$ y $\Sigma n_i M_i^4 / \Sigma n_i M_i^3$
M_v viscosidad intrínseca	$[\Sigma n_i M_i^{z+1} / \Sigma n_i M_i]^1/z$ o $[\eta] = KM_v^a$

La relación M_w/M_n se conoce como *polidispersidad* y es una media de la magnitud del intervalo de dispersión del peso molecular.

La determinación del peso molecular promedio de los polímeros requiere de técnicas sofisticadas, las más comúnmente empleadas en la determinación de pesos moleculares absolutos incluye a la osmometría, la *dispersión de luz* y la *ultra-centrifugación*, siendo la viscosimetría una técnica muy utilizada por su

facilidad de determinación en el laboratorio, aún cuando no es de los métodos directos o absolutos.

Para determinar la distribución de pesos moleculares existen métodos denominados secundarios como la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y la de Líquidos a Alta Presión (HPLC) además de la Electroforesis y la Precipitación fraccionada.

3.1.1. DISPERSION DE LUZ

La dispersión de luz es un método óptico empleado en la determinación absoluta del peso molecular promedio M_w de polímeros en solución. El método se basa en la teoría de Rayleigh que describe la dispersión en términos de tres factores: la intensidad de luz incidente (I_0), la naturaleza óptica de las partículas disueltas y la intensidad de luz dispersa de acuerdo con el modelo de la figura 3.1.

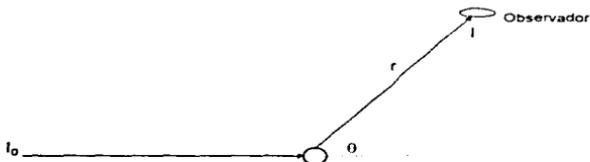


Figura 3.1. Modelo de la Dispersión de Rayleigh

y la ecuación que describe el modelo es la siguiente:

$$R_0 = (I r^2 / I_0)_0 = KMc$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, I la intensidad de luz dispersa, r la distancia al observador (detector) y θ el ángulo de dispersión. En la última parte de

la expresión, descrita por Debye, c es la concentración, M el peso molecular y K es una constante óptica definida por:

$$K = (2\pi^2 n_0 / \lambda^4 N_A) (dn/dc)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, N_A es el número de Avogadro, n_0 el índice de refracción del disolvente y el término (dn/dc) es el cambio del índice de refracción con la concentración del polímero en solución.

En soluciones no ideales la expresión cambia a una ecuación virial de la forma:

$$Kc / R_{90} = (1/M) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots$$

cuando el valor del *segundo coeficiente del virial* (A_2) es cercano a *cero* ($< 10^{-3}$), se tiene una solución "ideal", es decir, no existen interacciones moleculares y se dice que el disolvente es un disolvente ideal θ , en el cual las moléculas de polímero se encuentran prácticamente extendidas.

Una magnitud más que se puede determinar por éste método es el *radio de giro* (S^2), el cual indica que tan compactas o extendidas se encuentran las cadenas del polímero en la solución. En algunos casos se le conoce también como *radio cuadrático medio* (RMS, sus siglas en inglés), y esta directamente relacionado con la forma y tamaño de la partícula en estudio.

De la representación gráfica de los valores de $[Kc / R_{90}]$ en función de $[\sin^2 (\theta/2) + kc]$ se obtiene lo que se conoce como la *gráfica de Zimm*, la cual se usa para determinar simultáneamente el valor del *segundo coeficiente del virial*, el radio de giro y el peso molecular M_w , como se muestra en la figura 3.2. El valor de k es arbitrario para establecer las mejores condiciones de la gráfica.

La pendiente de la curva a concentración constante permite conocer el valor del radio de giro y el valor de la pendiente a un determinado ángulo es el doble del segundo coeficiente del virial. La magnitud de M_w se encuentra al extrapolar a concentración cero y ángulo cero.

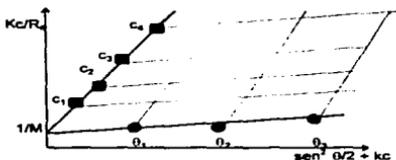


Figura 3.2. Representación de una gráfica de Zimm.

La dispersión de luz es una técnica que requiere de mucha limpieza en la preparación de las soluciones para evitar la interferencia de partículas de polvo o cualquier impureza que afecte en la determinación, para lo cual es necesario centrifugar las soluciones o bien filtrarlas con materiales de poro adecuado, además es necesario que el disolvente sea de alta pureza y que el material sea totalmente soluble (prácticamente un disolvente θ).

Los equipos empleados en esta técnica son los difractómetros de luz y los hay dinámicos y estáticos dependiendo del sistema, pero en esencia consisten de una fuente de luz, detectores a diferentes ángulos acoplado a un equipo de cómputo que permite obtener sin dificultad la gráfica de Zimm.

3.2. ESTRUCTURA QUIMICA

Los métodos espectroscópicos como el ultravioleta, el infrarrojo y la resonancia magnética nuclear son los más usados en la determinación estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos. Actualmente, éstos son una importante herramienta en la caracterización química de los polímeros. En este trabajo se usaron dos técnicas: la espectroscopia en el infrarrojo (IR) y la de resonancia magnética nuclear (RMN), las cuales se describen a continuación.

3.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La espectroscopia en el infrarrojo permite identificar de manera directa los grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos, pues muestra en esta región del espectro electromagnético absorciones de energía características de los movimientos vibratorios de los grupos funcionales en las moléculas. La técnica se basa en medir la intensidad de las vibraciones de estiramiento y flexión que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética.

Los movimientos de estiramiento y flexión dependen de dos cosas: la masa de los átomos que forman un determinado enlace y la naturaleza del enlace en sí, esto es, su energía de enlace; dichos movimientos se muestran en la figura 3.3.



Figura 3.3. Modos de vibración de los átomos en una molécula

La expresión matemática que asocia la frecuencia de absorción con la fuerza del enlace establece que la frecuencia de vibración es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la constante de la fuerza de enlace (K), e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa reducida (m) del sistema. esto es, a mayor masa la frecuencia de absorción disminuye y entre más fuerte sea el enlace la frecuencia de absorción es mayor, como se define en la siguiente expresión:

$$\nu = 1/2\pi c (K/m)^{1/2}$$

Siendo ν la frecuencia de absorción, c la velocidad de la luz, K la constante de la fuerza de enlace (característica para cada tipo de enlace) y m la masa reducida expresada como:

$$m = (m_1 + m_2) / m_1 m_2$$

donde la masa de los átomos que forman el enlace es m .

Dado que la energía en la región del infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}) es relativamente baja (1 -11 Kcal/mol), la molécula no sufre ningún cambio permanente, sólo absorbe la radiación en forma de luz y rápidamente la libera en forma de calor.

Cuando la radiación llega a un enlace, la amplitud de la vibración del enlace aumenta, es decir, aumenta su nivel de energía, pero sólo ciertos valores de energía afectan a determinados enlaces, lo que indica que las energías asociadas a los enlaces están cuantizadas. En el momento en que las energías de la radiación electromagnética y la necesaria para estirar o flexionar un enlace son iguales, la muestra absorbe la energía radiante, y por tanto la intensidad de luz incidente (I_0) disminuye al pasar por la muestra (I). La relación ente estas dos intensidades se le ha dado el nombre de **transmitancia** (T), y el por ciento de transmitancia se define por:

$$\%T = (I / I_0) \times 100$$

Los **espectros de IR** son gráficas generalmente de %T en función de la longitud de onda. Los espectrofotómetros son los equipos usados para medir estos cambios en la intensidad, los cuales pueden cambiar de manera continua la frecuencia y, por lo tanto, la energía de la radiación.

Los espectros de IR son únicos para cada compuesto y son una buena herramienta en la identificación y caracterización de las estructuras de los productos de síntesis.

3.2.2. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La espectroscopia de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN mide señales de una transición particular que sufre la molécula como resultado de un cambio de energía, debido a la **resonancia** en los núcleos de algunos de los átomos que la conforman. Esta técnica se basa en la propiedad magnética del **espín nuclear** que presentan los átomos con número de masa impar, como son: el hidrógeno-1, ^1H ; carbono-13, ^{13}C ; nitrógeno-15, ^{15}N y algunos otros.

En la figura 3.4, se representa la dirección del espín de un núcleo que ha generado un momento magnético μ al girar sobre un eje.



Figura 3.4 Representación del espín nuclear y el campo magnético generado μ

Al aplicar un campo magnético externo H_0 al sistema del espín, se observa un fenómeno conocido como **precesión**, en el cual el momento magnético del sistema (μ) se orienta con el campo H_0 o en sentido contrario a él, independientemente de la

orientación el campo μ no se alinea en forma paralela con el campo aplicado H_0 , pero traza una trayectoria circular alrededor del eje definido por el campo magnético aplicado H_0 .

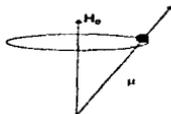


Figura 3.5. Sistema del espín cuando se aplica un campo magnético H_0 .

La frecuencia de la precesión (ω_0) es directamente proporcional a la fuerza del campo magnético aplicado y está descrita por:

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

donde γ es la relación girométrica del protón que está asociada con el momento magnético μ de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\gamma = 2\pi\mu / h$$

y es una constante característica de cada núcleo, donde I es el número cuántico del espín (su valor puede ser 1 ó $1/2$) y h es la constante de Planck.

Si además se aplica a la muestra una frecuencia electromagnética, generada por una bobina oscilante de tal forma que el componente electromagnético H_1 , forme un ángulo recto con el campo magnético aplicado H_0 y se hace girar con el protón que efectúa la precesión, se genera un campo magnético oscilante lineal H_1 ; esto se puede representar en la figura 3.6.

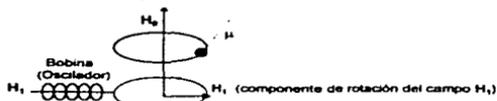


Figura 3.6 Resonancia Magnética Nuclear

Al aumentar la frecuencia (ν) producida por el oscilador electromagnético (bobina), se incrementa la velocidad angular del campo magnético H_1 . Cuando la velocidad angular en H_1 es igual a la frecuencia precesional ω_0 del protón se dice que están en **resonancia**. En este punto el núcleo absorbe energía y pasa a un nivel superior de energía, la cual se observa por detectores electrónicos y es registrada en forma de picos. Los equipos comerciales varían la fuerza del campo magnético H_0 y mantienen constante la frecuencia del oscilador.

El campo magnético *efectivo* (debido al campo aplicado H_0) de los núcleos difiere dependiendo de los *ambientes electrónicos* en que se encuentren los núcleos, haciendo que los protones de las moléculas muestren resonancia (cuando cambian de espín) a diferentes frecuencias de energía. La medición de la resonancia de dipolos magnéticos nucleares es la base de la espectroscopía RMN y el espectro de RMN depende de la estructura de la molécula en estudio; por esta razón es una herramienta útil en la determinación de la estructura molecular.

3.3. ANALISIS TERMICO

El análisis térmico se define como el grupo de técnicas en las cuales las propiedades físicas de una sustancia y/o productos de reacción se miden en función de la temperatura. Las técnicas usadas con mayor frecuencia en la caracterización

de polímeros son: análisis térmico diferencial (DTA, sus siglas en inglés), la calorimetría diferencial de barrido (DSC, siglas en inglés) y el análisis termogravimétrico (TGA). A continuación se describen con mayor detalle las técnicas empleadas en la caracterización de los floculantes sintetizados en el presente trabajo.

3.3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La expresión *Calorimetría Diferencial de Barrido*, en inglés *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* fue aplicada originalmente en un equipo de diseño diferente al que se conoce actualmente como DSC, en el cual se miden señales registradas por los cambios de energía del sistema en estudio. La técnica es muy usada en polímeros para conocer los cambios estructurales que invariablemente van acompañados de efectos energéticos como son la cristalización y la fusión del material, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y otras reacciones así como la temperatura de transición vítrea (T_g). Para determinar estas propiedades es necesario tener una referencia (r) y la muestra por analizar (m), las cuales se calientan a una misma velocidad ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La señal resultante es la diferencia entre ambas temperaturas ($\Delta T = T_m - T_r$) y es registrada por un termopar como se muestra en la figura 3.7. El calentamiento por separado (figura 3.7.c) tiene la gran ventaja en que las medidas son solo de naturaleza eléctrica, esto implica que los factores de conversión (o calibración) para la capacidad calorífica o entropía son independientes de la temperatura, problema que presenta el DTA.

En el caso del DSC lo que se registra es una diferencia de potencial ($\Delta P = P_s - P_m$) y este requiere mantener a la referencia y a la muestra a una misma temperatura programada. La teoría se basa en la capacidad térmica que se presenta en los contenedores de la muestra y la referencia. La capacidad térmica puede expresarse por dos componentes, uno que representa las constantes del material (ΔW) como

son la masa del material y la capacidad calorífica y el otro es un término muy general (f) el cual envuelve varias expresiones del intercambio de calor entre los dos contenedores y sus alrededores, la expresión matemática que describe esto es:

$$KS = \Delta W + f$$

siendo K un factor relacionado con el C_p que se discute en Thermal Analysis por Michel J. Richardson⁽¹⁾. Una ventaja adicional es que la técnica es reproducible entre una corrida y otra.

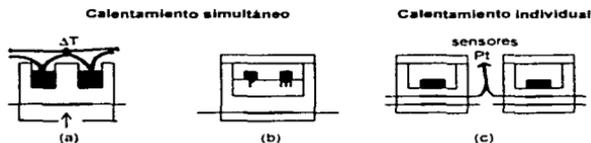


Figura 3 7 Tipos de DTA y DSC a) convencional, b) cuantitativo y c) DSC con compensación de energía ⁽¹⁾

3.3.2. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

La **Termogravimetría**, por definición, se usa en análisis de reacciones que involucran cambios en la cantidad de masa debido a cambios de temperatura. Las reacciones simples que pueden ocurrir en éste método son de adsorción y desorción. El Análisis Termogravimétrico (TGA) puede medir la velocidad de adsorción o desorción, la cantidad de contaminantes volátiles, cantidad de monómero, plastificantes, aditivos, gases y vapores disueltos en los polímeros, así

como constantes de difusión y permeación de gases y vapores en las matrices poliméricas.

El papel tradicional en las investigaciones de TGA de polímeros, es el estudio de la degradación térmica en vacío, atmósferas inertes (N_2) y activas (O_2). La técnica de TGA puede ser combinada con otras técnicas de análisis que permitan determinar el cambio de grupos funcionales y productos volátiles, por ejemplo si se combina en serie con FTIR u otra técnica espectroscópica, como la de masas o bien la cromatografía de gases

El análisis de TGA es muy usado en estudios de mecanismos de degradación, medición de rompimientos térmicos, además de la determinación del contenido de carbón en cauchos, en la determinación de los componentes de un polímero etc.

El método consiste en calentar lentamente la muestra en una atmósfera requerida según el estudio que se quiere hacer y registrar el cambio en la masa en función de la temperatura. El peso se registra en una termobalanza integrada a una cámara que permite mantener una atmósfera inerte a presión constante.

La mayoría de las termobalanzas permiten registrar el peso de manera continua, por medio de un sistema electro-óptico que se componen de una fuente de luz un obturador y una fotocelda. Algunas son sensibles en el intervalo de $1\mu g$ y aceptan hasta 100 g de muestra en su contenedor.

En Termogravimetría, se obtienen gráficas de peso en función del tiempo para estudios isotérmicos y como función de la temperatura para experimentos dinámicos con calentamiento constante, conocidas como termogámás. Los equipos comerciales tienen sus programas de computo en el cual se procesan los datos experimentales.

3.4. DIFRACCION DE RAYOS X

Los rayos X se producen cuando una partícula eléctricamente cargada con suficiente energía cinética es rápidamente desacelerada, la radiación se produce a partir de un tubo de rayos catódicos, el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. Los electrones son enviados hacia el ánodo (el cual sirve como blanco) y chocan a gran velocidad.

No todos los electrones se desaceleran de igual forma, de algún modo, unos son detenidos en un sólo impacto y ceden su energía al instante, otros se desvían de la trayectoria y se debe a la disposición de los átomos de la placa (los cuales conforman el blanco) y pierden su energía cinética fraccionadamente. Los electrones que son detenidos por un sólo impacto producen fotones de máxima energía por ejemplo rayos X de longitud de onda mínima.

Para entender el fenómeno es necesario considerar un átomo como núcleo central rodeado por electrones dispuestos en varias capas como se muestra en la figura 3.8.

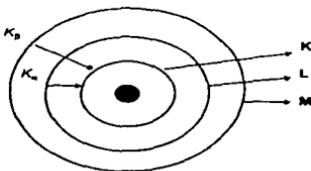


Figura 3.8. Esquema de la transición electrónica en el átomo, el proceso de emisión se indica por medio de las flechas.

Si uno de los electrones bombardea el átomo y tiene suficiente energía cinética, puede desplazar un electrón de la capa K, dejando al átomo en un estado de excitación de gran energía, inmediatamente uno de los electrones de la siguiente capa (L o M) cubre la vacante que tiene la capa K, con lo que se emite energía en el proceso y el átomo vuelve a su estado normal de energía. La energía emitida es una forma de radiación de una longitud de onda y es, de hecho, radiación característica K. La serie de líneas K , K_{α} y K_{β} , es resultado del llenado de las vacantes del electrón de la capa K por un electrón de las capas L o M, respectivamente.

La Difracción de los rayos X a partir de los planos de un cristal depende la longitud de onda de los rayos X y del espacio regular de los planos del cristal, aunque la Difracción de los rayos X es usada normalmente en el análisis cualitativo para la identificación de fases cristalinas y determinación de estructuras, también puede ser utilizada en el análisis cuantitativo.

El uso de los rayos X es muy importante porque su longitud de onda es del orden del espacio interplanar, además es importante que los centros de dispersión se encuentren distribuidos en forma regular. La Difracción de rayos X se ilustra en la figura 3.9.



Figura 3. Difracción de rayos X a partir de los planos de un cristal

La obtención de difractogramas se realiza siguiendo el principio de la ley de Bragg y se debe a la dispersión de un haz monocromático de rayos X. Dicha dispersión ocurre en el ángulo de Bragg 2θ que es característico de cada estructura cristalina. Un colector de rayos X recibe la información detectando las diferentes intensidades de éstos, la información pasa a través de un sistema de cómputo, donde es analizada para que finalmente se imprima el difractograma mostrando las intensidades y ángulos característicos de las diferentes estructuras cristalinas que conforman la muestra en estudio.

TRABAJO EXPERIMENTAL

CAPITULO 4

El trabajo experimental de la tesis se describe en éste capítulo, el cual se presenta en dos secciones. En la primer sección (4.1.), se definen las condiciones de reacción empleadas en la síntesis de dos polímeros zwitteriónicos del tipo N-óxido: el N-óxido de polimetacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo y el N-óxido de poli(N,N-dimetil)aminoacrilamida. En la segunda sección (4.2.), se describen las técnicas usadas para determinar la estructura y algunas propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados.

4.1. SINTESIS DE POLIMEROS ZWITTERIONICOS

Las estructuras de los polímeros zwitteriónicos mostradas en los capítulos anteriores, son moléculas que presentan cargas positiva y negativa unidas por enlaces covalentes; algunas de éstas estructuras contienen un átomo de nitrógeno cuaternario, como en el grupo N-óxido, los cuales son el tipo de materiales que nos interesa sintetizar en éste trabajo.

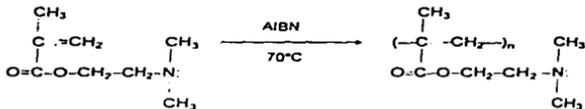


Estructura del grupo funcional N-óxido

Para obtener polímeros de alto peso molecular con estas características se eligieron dos materiales, el metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, (DMAEMA), que presenta en su estructura un átomo de nitrógeno terciario, el cual fue polimerizado antes de someterse una reacción de oxidación. La poliácridamida (PAAM) fue el otro candidato, debido a su bajo costo y a la utilidad que se le ha dado como material floculante, a la PAAM se le insertó una amina alquilada con un átomo de nitrógeno terciario por una reacción de aminoalquilación de Mannich, para obtener una estructura que se pudiera oxidar por el mismo mecanismo que el PDMAEMA.

4.1.1. SINTESIS DE POLI METACRILATO DE 2-(N,N-DIMETIL)JETILO

La síntesis del homopolímero de DMAEMA se llevó a través de una reacción de polimerización por radicales libres. De acuerdo con la siguiente reacción:



Reacción de polimerización de DMAEMA

La reacción de polimerización se realizó en masa, con la idea de obtener un polímero de peso molecular mayor (10^5 a 10^6) a los reportados en otros trabajos, (Marín Almazo, 1993; Pinoda Contreras, 1991). El azobisisobutironitrilo (AIBN), se usó como iniciador de la reacción de polimerización.

4.1.1.1. PURIFICACION DE MATERIAS PRIMAS

El DMAEMA se secó en forma exhaustiva en un matraz que contenía una pequeña cantidad de CaH_2 , el sistema se mantuvo en agitación durante la noche a temperatura ambiente; el matraz permaneció tapado con una trampa de humedad que contenía sulfato de magnesio. Antes de destilar a presión reducida se adicionó al matraz 1,3-dinitrobenzoceno como inhibidor, posteriormente se destiló sobre CaH_2 a una presión de 3 cm Hg y a 80°C de temperatura; se realizó una segunda destilación a las mismas condiciones de presión y temperatura, adicionando nuevamente al matraz de destilación una pequeña cantidad de inhibidor. Una vez destilado y seco se dejó pasar al monómero un flujo de nitrógeno de alta pureza (una burbuja por segundo) durante 15 minutos.

Se recomienda que por lo menos la segunda destilación se realice el mismo día en que se lleve a cabo la reacción de polimerización, de ser posible justo antes de usarlo, y que la corriente de nitrógeno se haga pasar por una columna empacada

con sílica, antes de llegar al sistema de polimerización. El AIBN se recrystalizó en etanol y fue secado a 30°C en estufa de vacío por dos horas.

4.1.1.2. REACCION DE POLIMERIZACION DE DMAEMA

Como ya se mencionó, la reacción de polimerización se llevó a cabo en masa, vía radicales libres. El sistema de reacción fue un matraz de tres bocas, provisto de un adaptador para entrada de nitrógeno y un adaptador para agitación mecánica, como se muestra en la figura 4.1. Una vez montado el sistema se introdujo el monómero y se colocó un tapón de hule en la boca del matraz, se hizo pasar nuevamente la corriente de nitrógeno por 15 ó 20 minutos antes de comenzar la reacción; después, con una jeringa se agregó el iniciador (AIBN) pesado y disuelto en benceno previamente. La reacción se mantuvo con agitación mecánica por 20 horas, en baño de aceite a 70°C y con flujo de nitrógeno. La relación de iniciador es de 0 002 mol de AIBN por litro de monómero (Pineda, 1991). El sistema de reacción se muestra en la figura 4.1.

Al final de la reacción se obtuvo un material altamente viscoso, el cuál se disolvió en benceno; la precipitación se realizó en un vaso que contenía n-hexano frío, dejando pasar gota a gota la solución del polímero a través de un embudo de separación. El material se disolvió y precipitó una vez mas para eliminar el monómero que no reaccionó; finalmente, el material se secó a 50°C en estufa de vacío durante 24 horas. El rendimiento de la reacción fue del 80%.

4.1.1.3. REACCION DE N-OXIDACION DE PDMAEMA

El átomo de nitrógeno en la molécula del metacrilato puede ser cuaternizado por diferentes grupos, en éste caso particular se introduce un átomo de oxígeno por

medio de una reacción de N-oxidación en un medio ácido, el agente oxidante usado fue peróxido de hidrógeno al 30 % y se usó ácido acético glacial como medio de reacción.

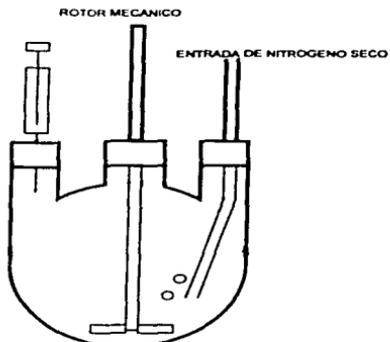
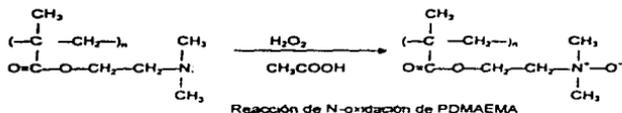


Figura 4.1. Sistema de polimerización

En un matraz de tres bocas con un refrigerante en posición de reflujo se disolvió el polímero en ácido acético glacial (10 g en 50 ml), y se agregó el peróxido de hidrógeno en relación molar 1:1 por unidad monomérica, después de tres horas de reacción se adicionó un 30% de exceso de peróxido, la reacción se llevó a 70°C en baño de aceite por 18 horas con agitación constante. El producto es muy soluble en agua y se precipita en isopropanol o acetona.



El ácido acético se evaporó a vacío en un rotavapor a 40°C; el material se lavó disolviéndolo varias veces en agua desionizada y evaporando el azeótropo de agua-ácido acético en cada lavado por la misma técnica en el rotavapor, hasta alcanzar un pH=4 en la solución del polímero.

4.1.1.4. PURIFICACION DEL N-OXIDO DE PDMAEMA

La solución aún ácida del polímero se purificó por dos técnicas distintas de purificación: A) por neutralización con hidróxido de sodio y B) por intercambio iónico, haciendo pasar la solución del polímero por una resina de intercambio aniónico. Es importante mencionar que el agua empleada en el proceso fue desionizada.

A) NEUTRALIZACION CON NaOH

Una tercera parte de la solución de pH=4, resultante de la reacción de oxidación, se neutralizó con una solución de NaOH 0.1 M hasta pH≈6. Esto se hizo agregando gota a gota la solución de hidróxido de sodio al polímero disuelto. El exceso de agua se evaporó en un rotavapor y el polímero se precipitó en acetona fría, finalmente se secó a vacío por 24 horas a 30°C.

B) PURIFICACION CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Se utilizaron dos tipos de resinas de intercambio iónico, con el fin de comparar su eficiencia para sustituir los iones acetato presentes en la solución, en un caso se usó un intercambiador de aniones fuertemente alcalino (intercambiador iónico III, Merck); en el otro caso se empleó una resina de intercambio aniónico Amberlite

La activación de las resinas se realizó dejando 60 ml de cada una de las resinas en agitación, con una solución acuosa de NaOH al 25%, durante 4 horas. después de este tiempo se lavó varias veces con agua desionizada, hasta que el pH del agua de lavado fue de 7; las resinas fueron empacadas en columnas de vidrio de 2.5 cm de diámetro y 50 cm de longitud.

Una vez empacadas las columnas, se hizo pasar por cada una la mitad del volumen restante de la solución del polímero cuaternizado de $\text{pH}=4$. Al eluir los materiales se presentaron problemas debido a la viscosidad de la solución, para lo cuál se adaptó a la salida de las columnas un sistema de vacío como se muestra en la figura 4.2. El pH de la solución a la salida de la columna fue de 9 en ambos casos. Al terminar de eluir el polímero, se agregó un exceso de agua para arrastrar la mayor cantidad de polímero adherido a la resina.

Por último, en los dos casos y por separado, la solución recuperada se concentró en un rotavapor hasta tener una solución viscosa, nuevamente el material se precipitó en acetona fría y se secó en las mismas condiciones que el neutralizado con NaOH.

Los rendimientos obtenidos son muy bajos en los dos casos, debido a que la resina retiene una importante cantidad de polímero en la columna y al adicionar agua en exceso, para recuperar el polímero, la solución se diluye tanto que causa

problemas al momento de precipitar y por ello es necesario evaporar la mayor cantidad posible de agua en el rotavapor.

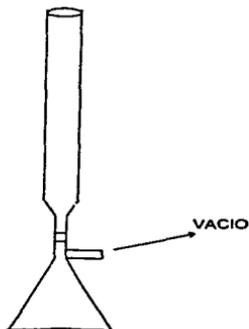
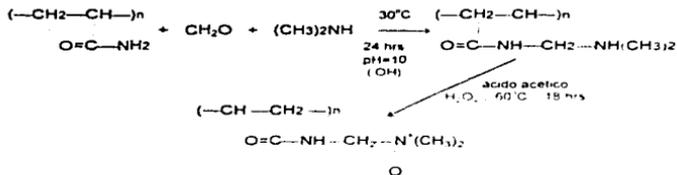


Figura 4.2. Sistema de intercambio iónico

4.1.2. REACCION DE AMINOMETILACION DE LA POLIACRILAMIDA

La síntesis del N-óxido de la poli(N,N-dimetil)aminoacrilamida (PDMAAM) se intentó a partir de poliacrilamida comercial de muy alto peso molecular ($> 10^6$), siguiendo la ruta de síntesis mostrada a continuación.



Ruta de síntesis propuesta para el N-óxido de PDMAAM

La introducción de un grupo metilamino a la cadena polimérica de poliácridamida se describe por la reacción de aminoalquilación de Mannich, la poliácridamida reacciona con formaldehído y una amina primaria o secundaria, en catalisis básica para producir una base de Mannich

Para esta condensación se empleó una amina secundaria, la N,N-dimetilamina (DMA) en solución acuosa al 40%, como fuente del aldehído se utilizó paraformaldehído en solución alcalina

4.1.2.1. CONDICIONES DE REACCION

La aminometilación de la poliácridamida fue catalizada básicamente siguiendo las condiciones de McDonald y Beaver. El paraformaldehído fue disuelto en una solución alcalina de pH=10, se calentó a 60°C para obtener una solución de formaldehído, se enfrió a temperatura ambiente y se agregó el polímero disuelto previamente en agua (1g en 400 ml), finalmente se adicionó la amina DMA, todos los reactivos se adicionaron en relación molar 1:1:1.05, la reacción duro 24 horas a una temperatura entre 25 y 30 °C. La precipitación se llevó a cabo en acetona, por último se secó a vacío a 35°C.

El rendimiento fue de 50%; y el material resultante es prácticamente insoluble en agua, metanol, acetona, ácido acético, tricloroetanol, cloroformo y en disolventes no polares, por esta razón no se pudo oxidar.

4.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION

Los métodos de caracterización fisicoquímica empleados para describir las propiedades de los materiales obtenidos en el presente trabajo son los siguientes:

- Determinación de peso molecular por dispersión de luz estática
- Determinación de estructura química por a) espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y b) resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13 (RMN-¹H y RMN-¹³C)
- Determinación de propiedades térmicas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).
- Caracterización morfológica por difracción de rayos X.

4.2.1. DETERMINACION DE PESO MOLECULAR

La determinación del peso molecular se realizó por dispersión de luz estática, con un detector a multiángulo DAWN, modelo F de WYATT TECHNOLOGY CORPORATION.

Como ya se describió en el capítulo anterior, esta es una técnica óptica y se requiere conocer algunas propiedades ópticas de los materiales, algunos de los

datos se obtuvieron de la bibliografía pero no todos los materiales están reportados, por esta razón se tuvo que determinar la variación en el índice de refracción con la concentración del material en solución (dn/dc) en un refractómetro diferencial marca BRICE-PHOENIX, modelo BP-2000-V. Las longitudes de onda en las que se trabajó son la verde (546 nm) y la azul (436 nm)

Se prepararon 5 soluciones de concentración conocida en NaCl 0.1 M, el intervalo de concentración fue de 10^{-3} a 10^{-5} g/ml, las soluciones fueron debidamente filtradas con filtros milipore del tipo GV de 0.22 micras. Posteriormente se hicieron los cálculos de acuerdo al manual del equipo para obtener el valor del dn/dc en la longitud de onda del rojo (632 nm), la cual es la longitud de onda del láser del equipo de dispersión.

La preparación de las muestras para la técnica de dispersión se realizó con extremo cuidado, asegurando que las celdas de dispersión, se encontraran totalmente limpias y no presenten daños como rayones o se encuentran estrelladas; el disolvente fue filtrado con milipore de poro de 0.1 μ .

Con los datos necesarios reunidos, todos los polímeros se manipularon bajo las condiciones establecidas para cada uno, como son: tipo de disolvente, concentración, tipo de filtro, etc., mostradas en la tabla 4.1.

MATERIAL	DISOLVENTE	FILTRO
PDMAEMA	Metanol	HA 0.44 μ
NO-1	NaCl 0.1M	GV 0.22 μ
NO-3	NaCl 0.1M	GV 0.22 μ

Tabla 4.1. Condiciones de preparación de muestras

Una vez que se filtraron las soluciones se introducen las muestras una por una al equipo y se colectan los datos con el programa DAWN 1, según el manual. El programa AURORA muestra las gráficas de Zimm (con ordenada $Kc/R\theta$), de Debye ($R\theta/Kc$) y de Bery ($Kc/R\theta$). También reporta el radio promedio cuadrático de la partícula (RAS) y el segundo coeficiente del virial (A_2)

4.2.2. DETERMINACION DE ESTRUCTURA QUIMICA

Esta determinación se realizó por dos técnicas espectroscópicas muy utilizadas actualmente en la elucidación de estructuras de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos: a) espectroscopía infrarroja y b) de resonancia magnética.

A) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Es una técnica que requiere de mucho cuidado en la preparación de las muestras, es muy versátil pues se preparan muestras en pastillas de KBr, en solución, en películas y en polvo. Para los materiales que se prepararon se hicieron películas transparentes, las cuales se pusieron en contacto directo con la radiación electromagnética. El equipo en el cual se analizaron las muestras es un espectrofotómetro FTIR marca PERKIN-ELMER, modelo 1600.

Todas las muestras fueron disueltas en metanol y se extendieron sobre superficies de teflón para evaporar el alcohol, una vez secas las películas se dejaron 24 horas en el horno de vacío a 30°C, se mantuvieron en un desecador hasta el momento de su análisis.

B) RESONANCIA MAGNETICA

En este caso las muestras se analizaron en la UAM-I, en un equipo BRUKER DMX500, de 500 MHz de ^1H y ^{13}C . El análisis de la resonancia protónica se realizó a temperaturas de 300 y 333 K (27 y 60°C). el material fue disuelto en agua deuterada (D_2O) y el número de barridos para cada muestra fue 8. El N-óxido de PDMAEMA se analizó por resonancia de ^{13}C en estado sólido a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 5 kHz.

4.2.3. DETERMINACION DE PROPIEDADES TERMICAS

El análisis térmico se hizo por dos técnicas diferentes, a) calorimetría diferencial de barrido y b) análisis termogravimétrico.

A) CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Todos los materiales fueron analizados por esta técnica para determinar su temperatura de transición vítrea (T_g). El calorímetro en el cual se realizaron las determinaciones es un DSC de marca PERKIN ELMER modelo IV. El equipo fue calibrado con indio de alta pureza (99.99%) y registró una temperatura de fusión de 157.7°C.

El procedimiento fue el mismo para todos los materiales bajo las siguientes condiciones experimentales: el intervalo de temperaturas fue de -50 a 250°C; la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (flujo 60 ml/min). Se hicieron hasta cuatro corridas en algunas de las muestras para determinar la T_g como el valor promedio ($\Delta C_p/2$) entre la línea base de la fase

vítrea y la línea base de la fase hulsosa. La muestra fue pesada en portamuestras de aluminio y finalmente selladas, la cantidad de muestra fue de 8 a 20 mg.

B) ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

Los análisis de termogravimetría se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales en la UNAM en un equipo TGA 2950 TA INSTRUMENTS, acoplado a un equipo de cómputo THERMAL ANALYST 2100 TA INSTRUMENTS. Sólo se enviaron las muestras perfectamente secas en pequeños frascos, las cantidades empleadas para el experimento fueron de 15 a 20 mg y se usó atmósfera de nitrógeno, la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min, el intervalo de temperatura fue de 25 a 500°C. Los termogramas se muestran en la parte de resultados.

4.2.4. DIFRACCION DE RAYOS-X

Las muestras para rayos-X se secaron en la estufa de vacío a 40° C y se enviaron al IIM-UNAM donde se usó un difractómetro SEIMEUS D-500 con un barrido de 2-70 (°2 θ), 2°/min, radiación Cu K α , evaluación con el programa de cómputo DIFFRC AT V3.1, base de datos JCPDS. Los difractogramas se muestran en el capítulo siguiente.

RESULTADOS Y ANALISIS

CAPITULO 5

El análisis de los resultados en la síntesis y caracterización de los materiales en estudio se presentan de acuerdo al tipo de polímero precursor en dos grupos, los derivados del PDMAEMA y los de PAAM, los cuales se dividen a su vez en dos secciones cada uno. En la primera se analiza el polímero precursor y finalmente el polímero funcionalizado.

5.1. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PDMAEMA

El polímero de DMAEMA se sintetizó mediante una reacción de polimerización en masa por el mecanismo de radicales libres; de acuerdo con lo reportado por Pineda Contreras⁽⁹⁾; éste método permite obtener un material de peso molecular mayor al que se tiene por otras técnicas. La síntesis propuesta por Pineda fue modificada con la idea de incrementar el peso molecular del material. En la figura 5.1. se presentan las condiciones de reacción empleadas. El proceso se describe con mayor detalle en el trabajo experimental.

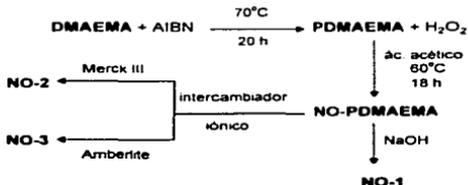


Figura 5.1. Esquema de síntesis del floculante derivado del PDMAEMA

La reacción de polimerización en masa produce materiales de alta polidispersidad, ya que una cadena en crecimiento se puede unir a una unidad monomérica o bien otra cadena en crecimiento; en el primer caso la cadena continúa su crecimiento y en el segundo se genera una cadena polimérica inactiva. El producto de la reacción da lugar a cadenas de muy diversos tamaños y difíciles de controlar.

Con el crecimiento de las cadenas de polímero, la viscosidad de la solución aumenta, impidiendo el movimiento de las partículas y evitando que logren disipar su energía fácilmente. No obstante con las consideraciones anteriores, se logró

obtener un polímero de alto peso molecular ($>3 \times 10^5$) y el rendimiento de la reacción fue del 80%.

La determinación del peso molecular M_w se realizó por Dispersión de Luz Estática, en un detector a multiángulo, DAWN modelo F de WYATT TECHNOLOGY CORPORATION; siguiendo la técnica descrita en el capítulo anterior; los datos se procesaron en el paquete de cómputo DAWN-1. El valor para el dn/dc reportado por Monroy es de 0.119 para el PDMAEMA en metanol a 25°C para una λ de 632 nm. La gráfica de Zimm se muestra en la figura 5.1.1.

El M_w promedio del PDMAEMA fue de 3.6×10^5 g/mol, el radio cuadrático medio (RMS) y el segundo coeficiente del virial (A_2) encontrados para este material fueron 55.1 ± 5.5 nm y 3.8×10^{-4} mol·m³/g, respectivamente. El grado de polimerización calculado $X_n = 2.300$ unidades monoméricas promedio por cadena. La tabla 5.1. muestra los valores del M_w encontrados según las gráficas de Zimm, Debye y Berry.

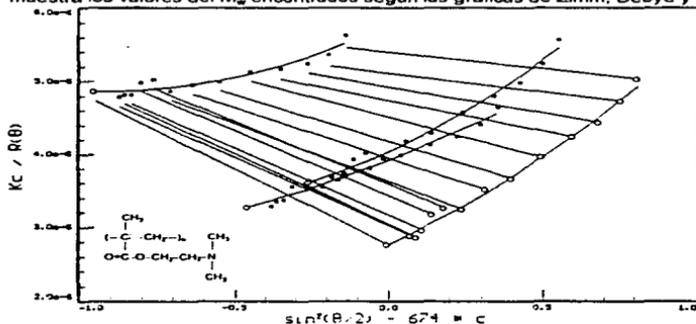


Figura 5.1.1. Gráfica de Zimm de PDMAEMA : disolvente Metanol
T=20°C, $dn/dc=0.119$

GRAFICA	ORDENADA	PM (g/mol)	S (nm)	A ₂ (mol ml/g)
ZIMM	Kc/R ₉₀	3.62x10 ⁵	55.1±5.5	3.78x10 ⁻³
DEBYE	R ₉₀ /Kc	3.34x10 ⁵	49.5±3.7	7.01x10 ⁻⁴
BERRY	(Kc/R ₉₀) ²	3.53x10 ⁵	53.4±4.8	5.83x10 ⁻⁴

Tabla 5.1. M_w de PDMAEMA medido por dispersión de luz

La estructura química del homopolímero fue comprobada por espectroscopia FTIR y RMN-1H. Los espectros se presentan en las figuras 5.1.2. y 5.1.3. respectivamente. Al estudiar el espectro de FTIR del homopolímero de DMAEMA encontramos una señal por 1730 cm⁻¹ característica del grupo carbonilo (C=O), las bandas de 1269 y 1149 cm⁻¹ pertenecen a la vibración del enlace -O-CO- que confirma la presencia de un grupo éster. Las bandas que aparecen entre 2950 y 2760 cm⁻¹ se deben a los movimientos del enlace C-H de los grupos metilo y metileno (-CH₃; -CH₂-) confirmados por la señal de 1399 cm⁻¹ debida a la vibración del enlace C-H de los mismos grupos. La presencia de la amina terciaria no se puede determinar por este método; por último, no se observa señal en el intervalo de 1640 a 1680 cm⁻¹ debida al doble enlace C=C del monómero.

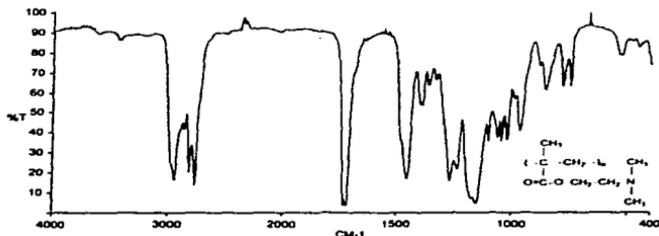


Figura 5.1.2. Espectro de FTIR de PDMAEMA

GRUPO FUNCIONAL	No. DE ONDA (cm ⁻¹)
-CH ₂ ; -CH ₂ -	2944 - 2768
-C=O	1728
-O-C=O	1269 y 1149
-CH ₃	1399

Tabla de datos de FTIR de PDMAEMA

El espectro de RMN-H del PDMAEMA no presenta muy buena resolución lo que se puede deber a la poca movilidad de las cadenas causada por la viscosidad de la solución; el disolvente fue agua deuterada D₂O. En la tabla 5.2. se muestra la interpretación de los datos.

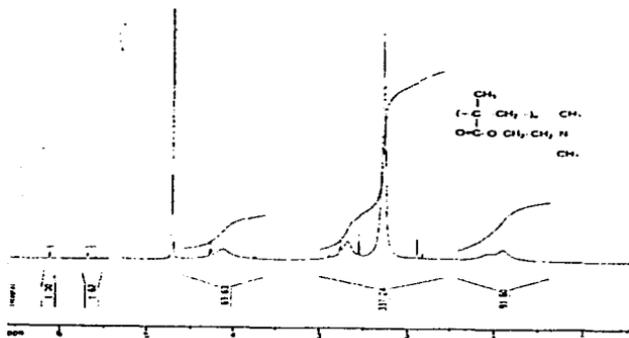


Figura 5.1.3. Espectro de RMN-¹H de PDMAEMA en D₂O

	GRUPO	ppm	INTEGRACION
A	$\text{CH}_2\text{-C-}$	1	3
B	$\text{-CH}_2\text{-C}$	19	2
C	$\text{O=C-CH(CH}_2\text{)-CH}_2$	27	1
D	$\text{O=C-O-CH}_2\text{-C}$	42	2
E	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$	26	2
F	$\text{CH}_2\text{-N}$	23	6

Tabla 5.2 Datos del espectro de RMN- ^1H de PDMAEMA

Los estudios calorimétricos realizados por DSC muestran una T_g a 20°C no muy bien definida como se observa en el termograma de la figura 5.1.4.; el material presentó una coloración amarillenta irreversible debida a una posible modificación estructural a temperaturas superiores a 260°C . El termograma reportado pertenece a la segunda corrida de la muestra, así se elimina cualquier interferencia causada por la humedad que absorbió el polímero durante el tiempo de preparación.

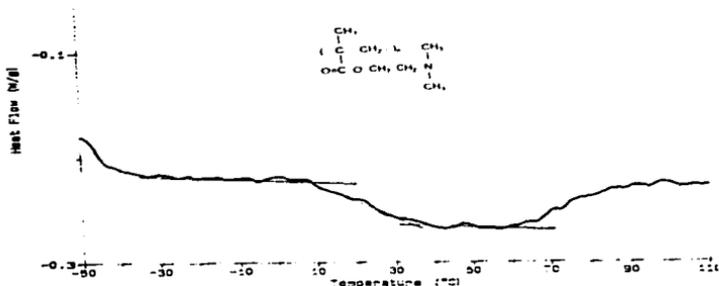


Figura 5.1.4. Termograma de DSC de PDMAEMA: segunda corrida

El análisis termogravimétrico señala dos etapas de descomposición en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min, las cuales muestran dos máximos a 329 y 425°C. La temperatura a la cual empieza a perder peso la muestra es a 268°C, para la primer etapa, y continúa hasta 354°C con una pérdida total del 51% del peso. La segunda etapa finaliza a 440°C con un remanente de 7.5% del peso inicial. Es importante hacer notar que el polímero precursor prácticamente no tiene humedad, pues hasta 268°C solo se perdió el 3% del peso, es decir, por cálculos simples encontramos que por cada 3 unidades monoméricas tenemos una molécula de agua.

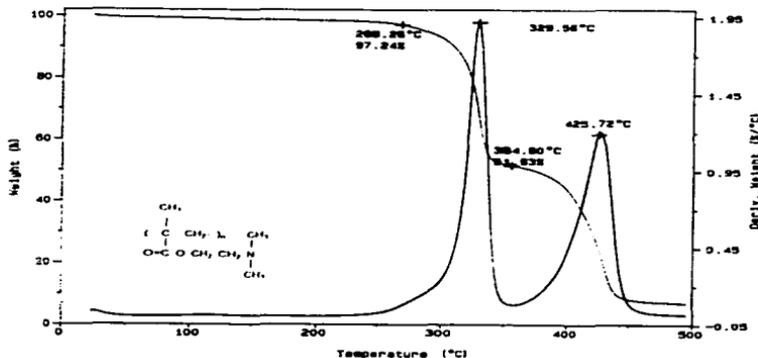


Figura 5.1.5. Termograma de TGA de PDMAEMA
velocidad de calentamiento 10°C/min. 25 a 500°C

La figura 5.1.6. muestra el difractograma de rayos-X del PDMAEMA, el cual indica que el polímero es un material amorfo debido a la presencia de una banda ancha característica de los materiales no cristalinos, es decir, no presenta planos característicos por que no tiene un orden tridimensional a largo alcance. Más adelante se discutirá el caso del polímero funcionalizado y las condiciones bajo las cuales realizamos el experimento.

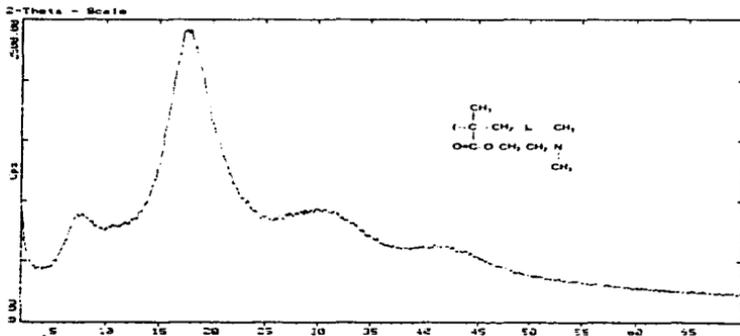


Figura 5.1.6. Difractograma de rayos-X de PDMAEMA
T=20°C

5.1.2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE N-OXIDOS

La oxidación del PDMAEMA se realizó en ácido acético glacial empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en presencia de oxígeno (aire) a 60°C, el

tiempo de reacción fue de 18 horas de acuerdo con el método propuesto por Cardoso y Montiel^(1,4).

La solución ácida de la reacción de oxidación se dividió en tres fracciones y se purificó por dos técnicas diferentes; a una fracción se adicionó NaOH para neutralizar el exceso de ácido acético, a esta fracción se le llamó **NO-1**. Las fracciones correspondientes a **NO-2** y **NO-3** se hicieron pasar a través una resina de intercambio iónico diferente; la resina de intercambio usada para obtener el **NO-2** fue un intercambiador aniónico fuertemente alcalino de marca Merck y el material **NO-3** intercambió iones con una resina aniónica Amberlite. (ver figura 5.1).

La determinación del peso molecular promedio M_w se realizó por la misma técnica empleada para el polímero precursor, de donde se tienen los resultados mostrados en la tabla 5.3. El disolvente para los N-óxidos fue una solución acuosa 0.1 M de NaCl, las gráficas de Zimm de **NO-1** y **NO-3** se encuentran en las figuras 5.1.7. y 5.1.8., respectivamente.

El peso molecular del polímero precursor PDMAEMA es mayor respecto a los encontrados para el material funcionalizado (los N-óxidos), una explicación a estos resultados se encuentra en la degradación que presentan estos polímeros cuando se someten a la reacción de oxidación en un medio fuertemente ácido, Monroy⁽³⁾ reporta un 20% de degradación, el **NO-3** disminuye hasta en un factor de 10 (de 3.6×10^5 a 3.9×10^4). Es importante mencionar que el rendimiento es bajo (poco menor a 60%), debido principalmente a que en la técnica de purificación se empleó como precipitante acetona, además en el intercambiador queda una importante cantidad de polímero absorbido a la resina de intercambio.

La diferencia que se presenta en el radio de giro o radio cuadrático medio (RMS) entre el polímero precursor y el material oxidado se puede explicar considerando que el material **NO-1** al ser neutralizado con NaOH y formar acetato de sodio con el

ácido remanente de la reacción de oxidación, se encuentra solvatado por iones acetato y sodio unidos a los átomos de N⁺ y O⁻ de la cadena polimérica. Lo anterior podrá ser comprobado con la determinación de estructura por las demás técnicas empleadas.

MATERIAL	dn/dc	MW (g/mol)	RMSR (nm)	A ₂ (mol m ³ /g)
PDMAEMA	0.119	3.62x10 ⁵	50.1 +/- 5.5	7.01x10 ⁻⁴
NO-1	0.4569*	1.90x10 ⁵	126 +/- 7.2	1.87x10 ⁻³
NO-2	0.4569			
NO-3	0.4569	3.95x10 ⁶	40 +/- 5.8	3.33x10 ⁻³

Tabla 5.3 Tabla comparativa de pesos moleculares determinados para los N-óxidos
* calculado experimentalmente

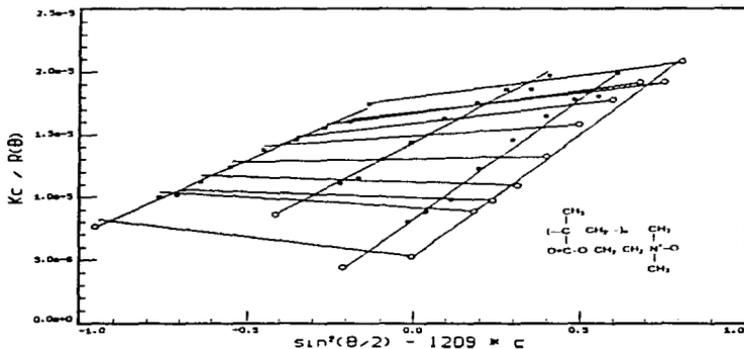


Figura 5.17. Gráfica de Zimm del NO-1
en NaCl 0.1M acuoso, T=20°C

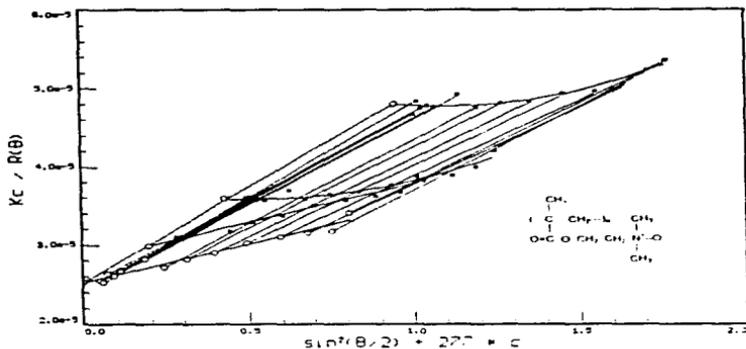


Figura 5.18 Gráfica de Zimm del NO-3
en NaClO 1M acuoso, T=20°C

Los espectros de FTIR de los tres N-óxidos son prácticamente iguales, como se puede notar en las figuras 5.1.9. a 5.1.11., en los cuales aparece una banda ancha por 3370 cm^{-1} de la vibración del enlace O-H posiblemente debida a humedad, ya que estos zwitteriones son excesivamente higroscópicos; también aparecen bandas de C-H de metilos y metilenos en el intervalo de $2750\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ y en 1455 y 1396 cm^{-1} , el carbonilo de éster presenta un máximo en 1725 cm^{-1} ; en 1238 cm^{-1} encontramos la señal de C-O confirmando la presencia del grupo éster; por último, se puede inferir la presencia de iones acetato $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ por la presencia de la banda característica en 1577 ; El espectro de IR de acetato de sodio comercial se muestra en la figura 5.1.12. En la tabla 5.4. se hace una comparación de los resultados de este análisis.

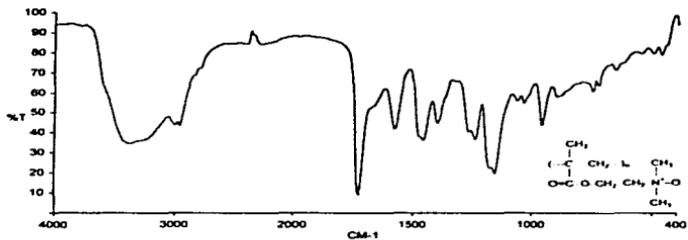


Figura 5.1.9. Espectro de FTIR de NO-1

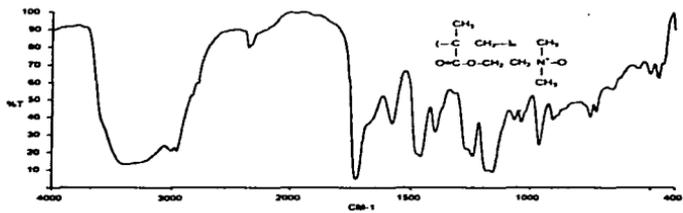


Figura 5.1.10. Espectro de FTIR de NO-2

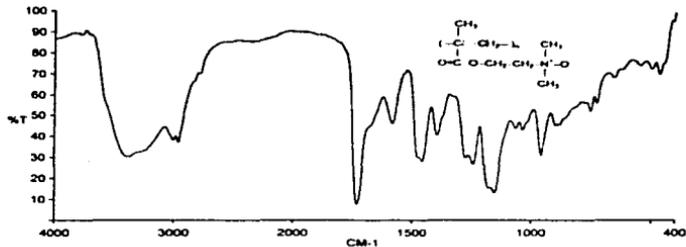


Figura 5.1.11 Espectro de FTIR de NO-3

GRUPO FUNCIONAL	No. DE ONDA (cm ⁻¹)		
	NO-1	NO-2	NO-3
O-H	3374	3378	3378
C-H (CH ₂ , CH ₃)	2990-2750	2990-2750	2990-2750
C=O	1725	1725	1726
-CO-O-	1153	1153	1152
CH ₃ -COO'	1577	1577	1579

Tabla 5.4 Resultados de FTIR de los N-óxidos

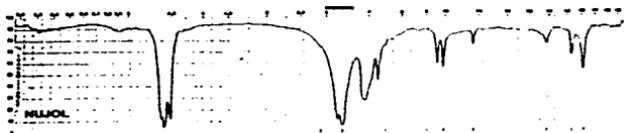


Figura 5.1.12. Espectro de IR del acetato de sodio (CP Almiral)

La RMN-¹H es determinante para confirmar la estructura química propuesta para el polímero zwitteriónico, debida al corrimiento de la señal de los "protones" de -N(CH₃)₂ que aparece en 2.3 ppm, características de los átomos de hidrógeno del metilo unidos al nitrógeno cuaternario oxidado (-N⁺-O⁻) encontramos la señal en 3.3 ppm y la de -CH₂-N⁺-O⁻ se desplaza a campo más bajo de 2.7 a 3.6 ppm; las demás bandas, de los protones aparecen sin cambio aparente en el espectro del polímero precursor y los zwitteriones. Los espectros de RMN-¹H aparecen como las figuras 5.1.13. a 5.1.15.. La tabla 5.5 señala la semejanza y diferencia entre los datos obtenidos en esta determinación entre el PDMAEMA y sus derivados funcionalizados.

PROTONES	GRUPO	ppm			INTEGRACION
		NO-1	NO-2	NO-3	
A	CH ₃ -C-	1.1	1	1	3
B	-CH ₂ -C	2	1.9	1.9	2
C	-OCH ₂ -CH ₂	4.5	4.5	4.5	2
D	-CH ₂ -CH ₂ -N-	3.6	3.6	3.7	2
E	CH ₃ -N	3.2	3.2	3.3	6
F	CH ₃ COOH	-	2.3	2.3	1

Tabla 5.5 Datos de los espectros de RMN-¹H de los N-Óxidos
(*) T=60°C. (+) T=27°C

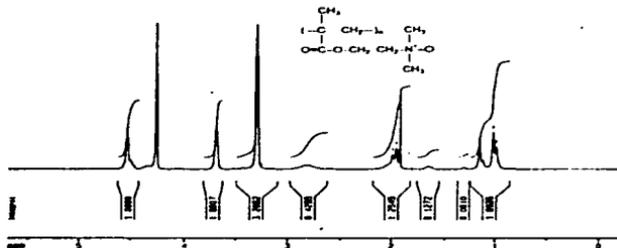
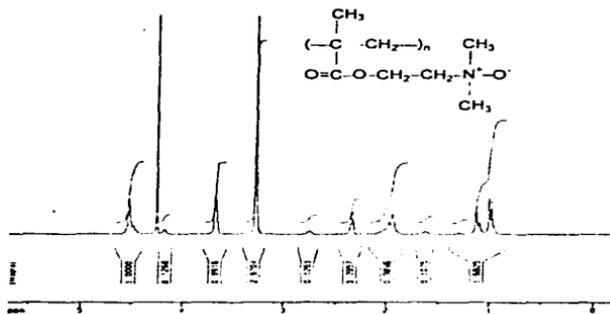
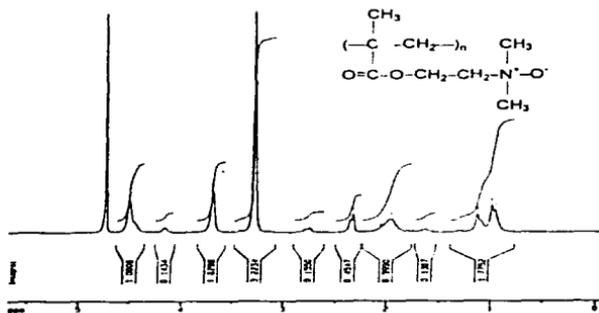


Figura 5.1.13. Espectro de NMR-¹H de NO-1

Figura 5.1.14. Espectro de NMR-¹H de NO-2Figura 5.1.15. Espectro de NMR-¹H de NO-3

Es importante hacer notar la presencia de la señal en 2.3 ppm que aparece en los espectros de NO-2 y NO-3 lo que indica la posible existencia de iones acetato y ácido acético, considerando que los protones $\text{H}_3\text{C-COOH}$ dan una señal en 2 ppm, algunas bandas pequeñas que aparecen a lo largo del espectro indican impurezas.

Se realizó un análisis espectroscópico por RMN- ^{13}C de los NO-1 y NO-2 para verificar la presencia de ácido acético o grupos acetato, en cualquiera de los dos materiales. Nuevamente los espectros son muy parecidos, lo cual no ayuda a determinar diferencias entre los materiales. Los espectros se realizaron en sólido en un equipo BRUKER a una velocidad de giro de 5 kHz se muestran en la figura 5.1.16. con la tabla de datos.

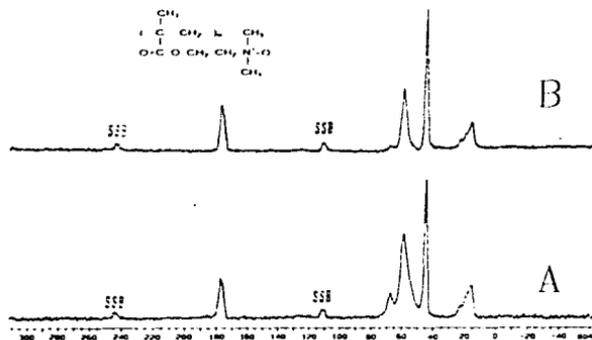


Figura 5.1.16. Espectros de RMN- ^{13}C de NO-1 y NO-2

GRUPO	ppm	
	NO-1	NO-2
C=O	177	177
CH ₂ -O	67	67
CH ₂ -N	59	59
CH ₃ -N	44.5	44.5
CH ₃ -C	15.5	15.5
CH ₂ -C-COO	53	53

Tabla de datos de RMN-¹³C de NO-1 y NO-2

En las pruebas realizadas para la determinación de las propiedades térmicas de los materiales funcionalizados no fue posible determinar con precisión la T_g por la técnica de DSC, ya que solo presenta una línea que decrece continuamente hasta 250°C donde cae rápidamente. Cardoso M y Montiel ⁽¹⁾ reportan un valor de 3°C para la T_g del polímero N-óxido de DMAEMA neutralizados con hidróxido de sodio.

El material cambia a un color amarillento pero sin fusión aparente. Los resultados de la termogravimetría en el análisis por TGA se encuentran datos interesantes y diferencias muy claras entre el material precursor y sus derivados funcionalizados; en primer lugar se pueden observar 4 etapas de descomposición en los N-óxidos y sólo dos en el material precursor, la cantidad de agua que absorben los materiales oxidados aumenta hasta en un 17% respecto al PDMAEMA, el cual muestra mayor estabilidad térmica. En la tabla 5.5 se presentan los datos obtenidos de los termogramas (ver figuras 5.1.17 a 5.1.19).

Considerando la diferencia entre la cantidad de materia remanente del NO-1 y los otros dos N-óxidos como cantidad de Na proveniente del NaOH usado para neutralizar el ácido acético de la reacción de oxidación, y haciendo algunos cálculos

simples basados en los porcentajes de peso encontrados en los diagramas, podemos decir para el NO-1 que por cada 2 unidades de monómero contiene una molécula de acetato y un ion sodio, en los otros dos casos la cantidad de iones acetato por unidad monomérica que permanecen en la cadena son 0.3 y 0.6 en NO-2 y NO-3 respectivamente. Con lo anterior, se podría suponer que las resinas de intercambio empleadas permiten la remoción de los iones acetato con la misma efectividad que cuando se neutraliza la solución ácida con NaOH, con la ventaja de no adicionar a la cadena iones sodio. La gran desventaja del método de los intercambiadores es la pérdida de material por absorción en las resinas intercambiadoras.

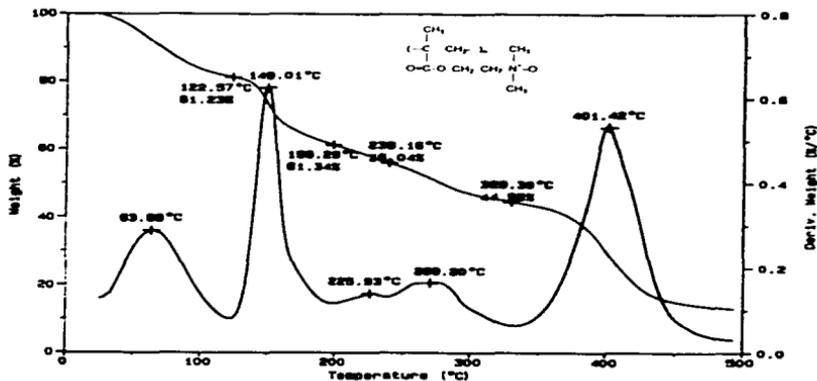


Figura 5.1.17. Termograma de TGA de NO-1

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

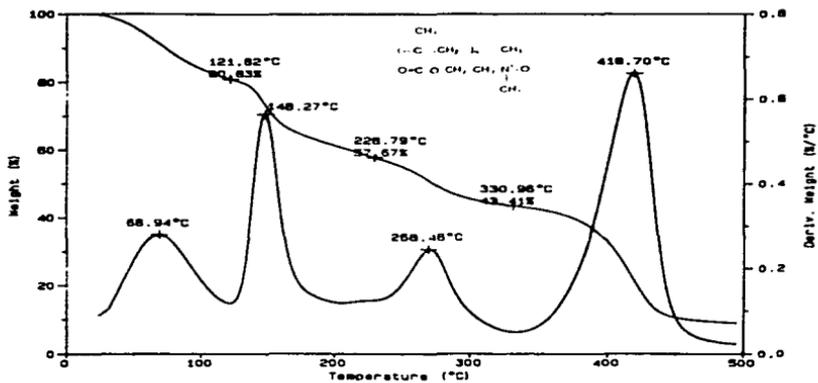


Figura 5 1 18. Termograma de TGA de NO-2

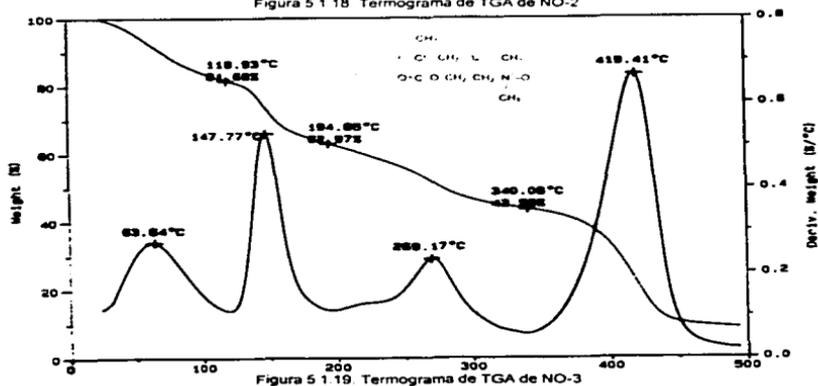


Figura 5 1 19. Termograma de TGA de NO-3

La presencia del sodio queda confirmada por el espectro de RMN- ^{23}Na , en estado sólido a una velocidad de giro de 5 kHz, la temperatura del experimento fue la ambiental y se uso un equipo BRUKER DMX500 de 500 Mhz. El espectro se presenta en la figura 5.1.20. Aparece una sola señal por -9 ppm, lo cual indica que el átomo de sodio tendrá en promedio el mismo ambiente químico en la cadena del polimetacrilato, lo más probable es que este unido al oxígeno del zwitterión.

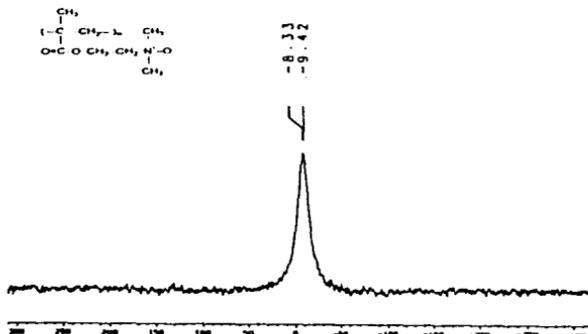


Figura 5.1.20. Espectro de RMN- ^{23}Na de NO-1

Finalmente, se hace el análisis de los difractogramas de rayos-X de los materiales oxidados y el polímero precursor. En la figura 5.1.19 se muestra un esquema que permite comparar los diagramas de los materiales oxidados y el polímero precursor (PDMAEMA), de los cuales se puede advertir que todos los productos son de estructura amorfa, contrario a los resultados presentados por R. Montiel y J. Cardoso ⁽⁴⁾ en su estudio morfológico de polímeros zwitteriónicos, en los cuales presentan difractogramas típicos de materiales totalmente cristalinos; la diferencia

de temperatura a la cual se realizaron los experimentos puede ser la explicación, ya que R. Montiel realizó el experimento a temperaturas mayores a la ambiental y propone que lo que los iones acetato y sodio se arreglan en grupos cristalinos que se encuentran unidos a la cadena y forma "clusters" como se muestra en la figura 5.1.21.

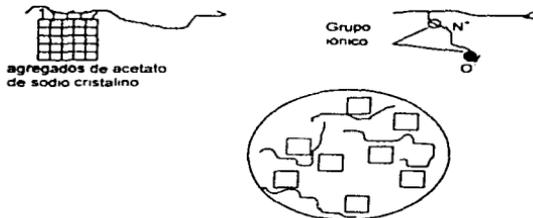
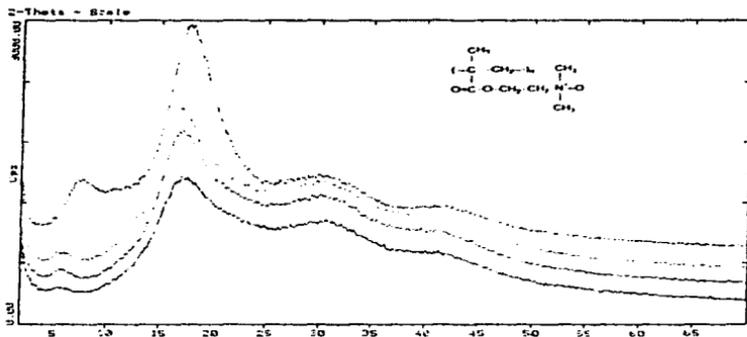


Figura 5.1.21. Agregado cristalino de $\text{COO}^- \text{Na}^+$

Es importante mencionar que el modelo es el mismo para NO_2^- y NO_3^- con la diferencia de la presencia de iones sodio en los agrupamientos; los difractogramas presentados en este trabajo sólo permiten observar un corrimiento de la banda que aparece en $2\theta=8^\circ$ en el polímero precursor para los N-óxidos se corre a $2\theta=5.5^\circ$; sin embargo es necesario realizar estudios de SAXS, en la región de $2\theta < 10^\circ$.

El análisis elemental es la alternativa apropiada para corroborar la presencia o ausencia de iones acetato y ácido acético, además de los iones Na^+ . En cuanto a la estructura cristalina sería interesante realizar los experimentos a una temperatura más alta como lo hicieron Montiel y colaboradores ^(1, 4).



5.2. AMINOMETILACION DE POLIACRILAMIDA

El método propuesto para la síntesis del material floculante derivado de la PAAM se muestra en el siguiente esquema:

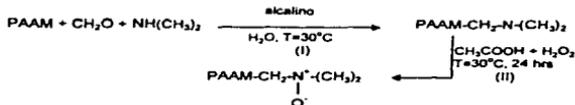


Figura 5. 2.1. Esquema de la síntesis propuesto para PAMM-CH₂-NO

La PAAM es un polímero soluble en agua, con propiedades floculantes y capaz de aceptar un grupo aminoalquilado por la reacción de Mannich (I), la subsecuente oxidación de aminas, por medio de peróxido de hidrógeno (II) daría lugar a un producto polimérico del tipo de zwitteriónico, de manera semejante al PDMAEMA.

El producto de la reacción fue insoluble en ácido acético y en los disolventes orgánicos polares y no polares; cabe la posibilidad que el material se entrecruce al momento de evaporar el exceso de agua en el rotavapor y esa sea la razón por la que el material una vez seco pierda la solubilidad en agua, dejando fuera una condición determinante para efectuar alguna otra reacción posterior como el de la oxidación. El rendimiento de la reacción de Mannich fue del 50% y el espectro de RMN- ^{13}C se muestra en la figura 5.2.2.

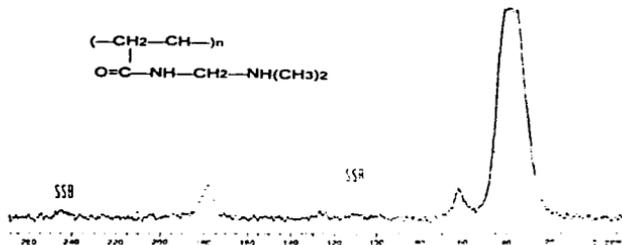
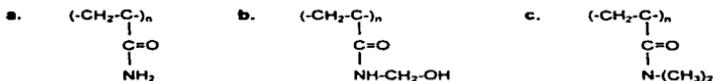


Figura 5.2.2 Espectro de RMN- ^{13}C del producto de aminometilación de PAAM

Considerando la tabla de datos que presenta Mc Donald ⁽²⁾ en su estudio de la reacción de Mannich por RMN-¹³C (ver tabla 5.6.) y haciendo el análisis del espectro obtenido para el producto de la reacción llevada a cabo determinamos que existen tres productos en el sólido



debido a que los átomos de carbono unidos al átomo de oxígeno presentan señal a 178.9, 178.5 y 177.8 ppm y en la región de 20 a 70 ppm aparecen las señales de los átomos de carbono unidos a nitrógeno e hidrógeno.

ESPECIE QUIMICA	ppm				
	CH ₂	CH	C=O	NCH ₂	NCH ₃
$(\text{CH}_2\text{C}(\text{CONH}_2)\text{H})_n$	35.4	42.8	180.3	-	-
$(\text{CH}_2\text{C}(\text{CONH})\text{H})_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	36.0	43.0	178.5	64.0	-
$(\text{CH}_2\text{C}(\text{CONH}_2)\text{H})_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	36.2	43.4	178.0	61.7	42.2

Tabla 5.6 Datos de RMN-¹³C tomada de Mc Donald and Beaver⁽²⁾

La recomendación que proponemos para la obtención del material oxidado es una ruta alternativa de síntesis, en la cual el primer paso es la aminometilación de Mannich de acrilamida, seguida de la polimerización del material funcionalizado y finalmente la oxidación típica de aminas, como se muestra en la figura 5.2.3. Es importante mencionar que esta propuesta sale del objetivo del trabajo de funcionalizar poliacrilamida comercial de alto peso molecular.

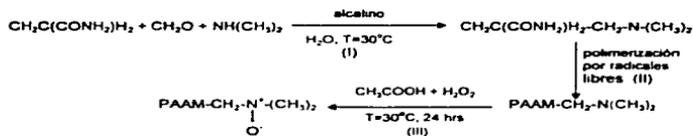


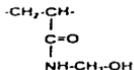
Figura 5.2.2 Esquema de la propuesta alternativa de síntesis para el N-óxido de PAAM aminomeblada

CONCLUSION

Las conclusiones se presentan en varios puntos de acuerdo al análisis de los resultados presentados en el capítulo anterior y son los siguientes:

- Las condiciones de reacción establecidas en la síntesis del homopolímero de DMAEMA son convenientes para obtener material de peso molecular (M_w) mayor a 3×10^5 g/mol.
- La reacción de oxidación degrada más del 50% al polímero precursor (PDMAEMA).
- El método de purificación por resinas de intercambio para los N-óxidos no es más eficiente en la remoción de iones acetato que la neutralización con NaOH.

- El producto de la reacción de aminometilación de Mannich de poli(acrilamida) es insoluble y no se logró oxidar.
- La reacción de Mannich en poli(acrilamida) produce una mezcla de productos y como subproducto principal el poli(amidometilol)



- La estabilidad térmica del PDMAEMA disminuye al ser oxidado.
- El N-óxido de PDMAEMA no presenta T_g en el intervalo de -50 a 200°C , en cambio el polímero precursor muestra una T_g en 20°C .
- El N-óxido de PDMAEMA es muy higroscópico, absorbe hasta un 20% en peso de agua.
- Es necesario hacer un análisis elemental a los materiales con el fin de determinar la cantidad de iones sodio unidos a la cadena polimérica.

Se logró obtener uno de los dos floculantes poliméricos zwitteriónicos del tipo N-óxido, y la aminometilación de la PAAM.

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO 1

1. BIKALES, M., OVERBERGER and MENGES. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol 7. Flocculation, John Wiley & Sons, (1987).
2. CARDOSO Martínez, J., ORTA, T. and MANERO, O., *Polymeric Flocculants of the Zwitterionic Type*, Polymer Preprints, 3, 32, (1991).
3. CARDOSO Martínez, J., *Síntesis, Caracterización y Propiedades de Polímeros y Copolímeros Zwitteriónicos*. Facultad de Química-UNAM., Tesis Doctoral, (1990).
4. CRESPO Sosa, R. y HAM Ocampo, Ma. Paulina. *Estudio Comparativo de la Aplicación de Polímeros Zwitteriónicos en el Tratamiento de Aguas*. Facultad de Química-UNAM., Tesis de licenciatura, (1989).
5. MONROY, Soto V. M. and GALIN, J. C. *Poly(sulphopropylbetaines: 2. Dilute Solution Properties*, Polymer, 25, (1984).
6. NALCO, *Water Handbook*, Mc. Graw Hill, N.Y., (1979).

7. PINEDA Contreras, A., *Síntesis de polímeros Zwitteriónicos de Alto Peso Molecular Tipo Sulfobetáinicos y Carboxibetáinicos*. Facultad de Química-UNAM., Tesis de licenciatura. (1991).
8. TAKADA, K. and RYUGO J., *Practical Characterization of the Molecular Weight Distribution and Effects on the Flocculation.*, Polymer, 21, A22 (1989), Extracto.
9. TAKADA, K. and RYUGO, J., *Practical Characterization of the Charge Density Distribution and Effects on the Flocculation.*, Polymer, 21, A22 (1989), Extracto.

CAPITULO 2

1. BLICKE, F.F., *Organic Reactions I, Chapter 10. The Mannich Reaction*, Wiley, N.Y., (1942).
2. Mc DONALD, C. J. and BEAVER, R. H., *The Mannich reaction of poly(acrylamide)*, Macromolecules, 12, 2, 203 (1979).
3. MÖHRLE, H., and SPILLMAN, P., *Mannichbasen von Monosubstituierten amidén*, Über Mannichbasen-1, Tetrahedron, 25, 5595. (1969).
4. MONROY, Soto V. M. and GALIN, J. C. *Poly(sulphopropylbetaines: 1 Síntesis y Caracterización*, Polymer, 25 (1984).
5. MONROY, Soto V. M. and GALIN, J. C. *Poly(sulphopropylbetaines: 2. Dilute Solution Properties*, Polymer, 25. (1984).
6. RODRIGUEZ, Ferdinandand., *Principios de Sistemas de Polímeros*, 2ª ed. Tr. Rodríguez Ballesteros E., Manual Moderno S.A. de C.V., México, D.F., (1984).
7. STEVENS, Malcolm P. *Polymer Chemistry an Introduction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, (1975).
8. SUN, S.F., *Physical Chemistry of Macromolecules Basic Principles and Issues.*, John Wiley & Sons Inc., N.Y., (1994).
9. TRAMONTINI, M., *Advances in Chemistry of Mannich Bases*, Synthesis, 12, 703, (1973).
10. URIBE, Velasco M., *Los Polímeros Síntesis y Caracterización*, Limisu S.A., México, (1980).

11. WINGROVE, A. S. y CARET, R. L., *Química Orgánica*, Harla, S. A. México, (1984)

CAPITULO 3

1. ALLEN, Bevington, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1 Polymer Characterization, Chap. 36. *Thermal Analysis*, 868. (1989).
2. COOPER, Anthony R., *Chemical Analyst*, Vol. 103 *Determination of Molecular Weight*, Chapter 5 Laser Light Scattering. Chu, Benjamin, John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1989).
3. RODRIGUEZ, Ferdinandand., *Principios de Sistemas de Polímeros*, 2ª ed. Tr. Rodríguez Ballesteros E., Manual Moderno S.A. de C.V., México, D.F., (1984).
4. STEVENS, Malcolm P. *Polymer Chemistry an Introduction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, (1975).
5. SUN, S.F., *Physical Chemistry of Macromolecules Basic Principles and Issues*. John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1994)
6. URIBE, Velasco M., *Los Polímeros Síntesis y Caracterización*. Limisu S.A., México, (1980).

CAPITULO 4

1. CARDOSO Martínez, J., ORTA, T. and MANERO, O., *Polymeric Flocculants of the Zwitterionic Type*. *Polymer Preprints*, 3, 32. (1991).
2. CARDOSO Martínez, J., *Síntesis, Caracterización y Propiedades de Polímeros y Copolímeros Zwitteriónicos*. Facultad de Química-UNAM., Tesis Doctoral, (1990).
3. MARIN Almazo, Margarita. *Síntesis y Caracterización de Sales del Poli(metacrilato de N,N-dimetilaminoetil) con los Ácidos p-n-alcóxibenciliden-p-aminobenzóicos* Escuela de Ciencias Químicas, Benemerita Universidad de Puebla. Tesis de licenciatura, (1993).
4. GALIN, J. C. and GALIN, M., *Water Sorption in Polyammonium (sulphopropylbetaines) 1. DSC*, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 30, 1103, (1992).

5. Mc DONALD, C. J. and BEAVER, R. H., *The Mannich reaction of poly(acrylamide)*. *Macromolecules*, 12 2 203 (1979).
6. MONROY, Soto V. M. and GALIN, J. C. *Poly(sulphopropylbetaines: 1 Sintesis y Caracterization*, *Polymer*, 25, (1984).
7. MONROY, Soto V. M. and GALIN, J. C. *Poly(sulphopropylbetaines: 2. Dilute Solution Proprieties*. *Polymer*, 25, (1984).
8. PINEDA Contreras, A., *Sintesis de polimeros Zwitteri6nicos de Alto Peso Molecular Tipo Sulfabetainicos y Carboxibetainicos*. Facultad de Quimica-UNAM., Tesis de licenciatura, (1991).

CAPITULO 5

1. CARDOSO, M. J., MONTIEL, R. et al, *The Influence of Pressure-Indiced Structural Changes on the Ionic Conductivity of Zwitterionic Polymers*. *J. Polymes Science, Part B: Polymer Physics*, 32, 359-363, (1994).
2. Mc DONALD, C. J. and BEAVER, R. H., *The Mannich reaction of poly(acrylamide)*. *Macromolecules*, 12 2 203 (1979).
3. MONROY, Soto V. M. and GALIN, J. C. *Poly(sulphopropylbetaines: 2. Dilute Solution Proprieties*. *Polymer*, 25, (1984).
4. MONTIEL, R. and CARDOSO, M. J. *X-Ray Studies on the Morphology of Zwitterionic Polymers*, *J. Mater. Res.*, 10, 8, 2106, (1995).
5. PINEDA Contreras, A., *Sintesis de polimeros Zwitteri6nicos de Alto Peso Molecular Tipo Sulfabetainicos y Carboxibetainicos*. Facultad de Quimica-UNAM., Tesis de licenciatura, (1991).